ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS UND L. FRESENIUS

105. BAND

MIT 53 ABBILDUNGEN IM TEXT

MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1936

Die Zeitschrift für analytische Chemie
enthält nur Originalaufsätze und selbständige Bearbeitungen,
deren Wiederabdruck gesetzlich nicht erlaubt ist und von der
Verlagsbuchhandlung als Nachdruck verfolgt wird

Printed in Germany

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Zur Erinnerung an Wilhelm Fresenius. — Von Remigius Fresenius XI

Originalabhandlungen.

Atanasiu, J. A., Über die potentiometrische Bestimmung von Cerosalzen mit Ferrocyanid 422

Baggesgaard-Rasmussen, H., Titration schwacher Säuren und Basen in Wasser-Alkohol-Gemischen (mit 5 Abbildungen) 269

Bitskei, Josef und **Bitskei, Béla,** Eine neue Bürette mit automatischer Nullpunktseinstellung (mit 1 Abbildung) 406

van Calker, J., Neue spektralanalytische Untersuchungen (mit 3 Abbildungen) 396

Cruse, K. und **Schubert, H.,** Zur Frage des quantitativen spektralanalytischen Nachweises von Blei in Blut. Ein kritischer Bericht auf Grund neuer Versuche (mit 1 Abbildung) 241

Cuvelier, B. V. J., Aussalzen. Einfluß der Ammoniumsalze auf die Löslichkeit des Nicotins (mit 2 Abbildungen) 325

Deiß, E. und **Leysaht, H.,** Zur Bestimmung von Tellur im Stahl . . 323

Fedorow, B. P. und **Spryskow, A. A.,** Die maßanalytische Bestimmung der Xylidinisomeren mit Bromid-Bromatlösung 412

Goubeau, J., Über die Verwendung des Raman-Effektes in der analytischen Chemie. Die Analyse von Kohlenwasserstoff-Gemischen unter Berücksichtigung technischer Produkte (mit 1 Abbildung) 161

Hackl, O., Die Lösung des Mangan-Problems in der Silicatgesteins-Analyse 81

Hackl, O., Die Lösung des Mangan-Problems in der Silicatgesteins-Analyse 182

Kapfenberger, W., Über die elektrochemische Reduktion des Europiums (mit 5 Abbildungen) 199

Lewin, A. B., Über die Bicarbonat-Methode der qualitativen chemischen Analyse der Kationen 328

Liebhafsky, H. A., Zur colorimetrischen Bestimmung des Titans in Gegenwart von Bromverbindungen (Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von G. P. Lutschinsky und Antonina Iwanowna Lichatschewa) 113

Mussakin, A. P., Colorimetrische Bestimmungen von Aluminium mit Hilfe von Alizarin S (mit 2 Abbildungen) 351

Poluektof, N. S., Zur Bestimmung kleiner Mengen Germanium . . . 23

Putschkow, P. W., Zur Frage der Analyse von Hydrogenisierungsgasen (Gewichtsbestimmung der gesättigten Kohlenwasserstoffe) . . . 332

Ripan-Tilici, Raluca, Eine neue potentiometrische Methode für die Bestimmung von Selenocyaniden 410

Rostowzewa, Katharina, Über die Diazotierungsgeschwindigkeit . . . 32

Scheel, K. C., Die colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln mit dem Pulfrich-Photometer (mit 2 Abbildungen) 256

Seite

Schereschewsky, J. L., Analysenmethode für Sulfid-Sulfhydratlaugen . 110

Schleicher, A., Die analytisch nutzbare Leistung chemischer Reaktionen (mit 2 Abbildungen) 385

Schleicher, A. und **Kaiser, Nora,** Neues Stativ für Funkenstrecke und Abreißbogen (mit 1 Abbildung) 114

Schleicher, A. und **Kaiser, Nora,** Qualitative Mikroanalyse durch Elektrolyse und Spektrographie. Analyse eines Grubenwassers . . . 393

Siemeister, W., Versuche über die quantitative Spektralanalyse, insbesondere den Nachweis von Vanadium im Stahl und die Untersuchung von Mineralien des Dreiser Weihers (Eifel) und des Finkenbergs bei Beuel/Rh. 1

Simon, A. und **Reetz, Th.,** Über die Titration von Wasserstoffsuperoxyd neben Oxalsäure (Alkalioxalat) 321

Spacu, G. und **Macarovici, C. Gh.,** Über eine volumetrische Methode zur Bestimmung des Selenocyans 408

Strebinger, R. und **v. Zombory, L.,** Maßanalytische Sulfatbestimmung unter Anwendung von rhodizonsaurem Natrium 346

Szebellédy, L. und **Clauder, O.,** Mikro-Maßanalyse mittels Gewichtsbürette (mit 1 Abbildung) 26

Tananaeff, N. A., Eine spezifische Reaktion auf Wismut durch Bildung von Wismutoxydul 419

Tolkatscheff, S. A. und **Titowa, Julja Grigorjewna,** Über die Bestimmung der Schwefelsäure in Lösungen von Aluminium-, Chrom- und Eisensulfaten 96

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner. W. Dehio. L. Fresenius. P. Haas.

Altern und Mitfällen (I. M. Kolthoff und C. Rosenblum. Z. Karaoglanov und B. Sagortschev. Z. Karaoglanov) 35

Nachweis geringer Mengen chemischer Bestandteile in Mineralien (H. Rose und R. Böse) 37

Löslichkeit von Bariumhydroxyd in Natronlauge (R. Scholder und R. Pätsch) 37

Bestimmung von Silber, Chromaten usw. in Gelatine oder Agar-Agar (E. B. Hughes) 38

Bestimmungen der Wärmeleitfähigkeit von Emaille (W. Dawihl) 38

Herstellung größerer Mengen flüssiger Natrium-Kalium-Legierung (J. F. Birmingham jun.) 39

Eine einfache Art der trockenen Quecksilberreinigung (T. Ziener) 39

Die übliche Capillarmethode für die Bestimmung der Schmelz- oder Zersetzungstemperatur organischer Stoffe (R. E. Steiger) 40

Extraktion (J. Friedrichs und W. Friedrichs. A. G. Kuhlmann. M. Mattikow. B. Flaschenträger und P. Faber) 115

Destillation (P. Jaulmes. G. Lode. G. W. Jacobs. K. M. Watson und C. Wirth III. O. J. Schierholtz) [mit 1 Abbildung] 116

Filtration (P. H. Hermans und H. L. Bredée. W. Lepper. G. R. Yohe. W. J. Elford und J. D. Ferry) [mit 1 Abbildung] 118

Seite

Gaswaschflasche zur maßanalytischen Bestimmung geringer Beimengungen in Gasen (W. G. Gurewitsch) [mit 1 Abbildung] 120

Automatischer Gasanalysator (M. M. Fainberg) 120

Chemische Angreifbarkeit von Quarzgeräten (M. A. Besborodow und T. A. Lade) 121

Anwendung von Quarztrichtern zur Bestimmung von Graphit in Gußeisen (B. B. Getzow) 121

Atomgewichte (G. P. Baxter und W. M. MacNevin. O. Hönigschmid und R. Sachtleben. V. Chlopin und Frau Pasvik-Chlopin. C. R. Johnson. G. P. Baxter, W. E. Shaefer, M. J. Dorcas und E. W. Scripture jun. G. P. Baxter und W. E. Shaefer. G. P. Baxter und L. D. Fritzell. O. Hönigschmid und W. Kapfenberger. G. P. Baxter und C. M. Alter. O. Hönigschmid, R. Sachtleben und K. Wintersberger. O. Hönigschmid. O. Hönigschmid und H. Baudrexler. G. P. Baxter und J. S. Thomas. R. Gilchrist. O. Hönigschmid und K. Wintersberger. O. Hönigschmid und R. Schlee. A. v. Grosse. M. Woodhead und R. Whytlaw-Gray. E. Moles und M. T. Salazar. G. P. Baxter und A. H. Hale. F. G. Nuñez. R. Lautié. O. Hahn) 205

Literatur (A. Haas. K. Jellinek. H. Sponer. M. v. Laue und R. v. Mises. W. W. Meißner. R. Fürth. A. Tian. E. Hascheck und M. Haitinger. L. Kofler, Adelheid Kofler und A. Mayrhofer. G. Wünsch und H. Rühle. P. Goerens. O. Bauer, O. Kröhnke, G. Masing. E. A. Dreyer und W. Schnoor) 282

Wasserbestimmung (D. M. Smith und W. M. D. Bryant. K. Fischer. E. Sommer. P. Saitschenko und B. Rshechin. L. Shnidman. A. Lykow. M. Cords. Scheer) [mit 1 Abbildung] 286

Mikrochemie (A. Schleicher. Fr. E. Blacet und G. D. Mac Donald. H. F. Pierce. J. S. Friedenwald und D. Freeman. L. Kofler. R. Fischer. L. Kofler und Adelheid Kofler. R. Fischer und A. Kofler. J. Winkelmann. E. Salvioni. A. Friedrich. J. J. Manley. L. Dede. J. Donau. H. Damianovich. S. Sussmann) [mit 1 Abbildung] 291

Apparate (W. Pflugbeil. G. T. Austin. J. R. Caldwell. E. J. de Beer. R. Spence. D. Harris. H. Schanz. A. Pinkus. B. S. Evans) [mit 4 Abbildungen] 361

Mikrochemie (Ph. Gross und H. Steiner. J. Harand. H. Rassow. M. Prud'homme. P. Goldfinger und L. Scheepers. G. N. Lewis und R. T. Mc Donald. H. J. Emeléus, F. W. James, A. King, T. G. Pearson, R. H. Purcell und H. V. A. Briscoe. Th. W. Richards und G. W. Harris. P. L. Robinson und H. C. Smith. J. Chappuis. O. E. Frivold. E. Schally und F. Nagl. E. Schally. F. Hecht und H. Krafft-Ebing. C. Urbach. F. Pavelka und Hermine Morth. F. Feigl und L. Badian. L. Weidenfeld. L. Badian. S. Augusti. A. Itano und Y. Tsuji. J. S. Mc Hargue, D. W. Young und W. R. Roy. H. C. Weber. A. Herzog. F. Feigl, V. Anger und O. Frehden. M. Furter, J. L'Orange und H. Gysel) [mit 4 Abbildungen] 423

Apparate (A. Krogh. W. T. Forsee jun., P. J. Thompson und C. B. Pollard. C. J. Schollenberger. F. E. Holmes. H. Schanz. C. Dreyspring und W. Heinz. R. L. Mobley. J. Erdös. S. Secareanu. W. Pflugbeil & Co. H. Mohler

Seite

und J. Hartnagel. T. Ziener. H. R. Jones. H. Seibert. E. O. Mattocks. J. H. Lowell. W. L. Walsh) [mit 5 Abbildungen] 437

Indikatorenkunde (H. Wenker. L. A. Sarver und W. v. Fischer. L. E. Straka und R. E. Oesper. J. T. Scanlan und J. D. Reid. Bouchtal de la Roche. J. B. Termansen. A. Thiel und D. Greig). 442

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

D. Brzeziner. W. Dehio. E. Einecke. L. Fresenius. P. Haas. J. Harms. H. Hölemann. C. Mahr. K. Schröder.

Anorganische Mikrochemie. Quantitative Analyse (Julius Meyer und K. Hoehne. A. Meixner und F. Kröcker. Julius Meyer und H. Marx. H. Wölbling und B. Steiger, P. R. Rây und M. K. Bose. P. R. Rây und J. Gupta. H. D. K. Drew. H. D. K. Drew und Ch. R. Porter. A. Bolliger. F. Rozier. R. H. A. Plimmer. R. H. A. Plimmer und W. M. Bayliss. F. Hartner. F. Rappaport und H. Engelberg. F. Rappaport und E. Hohenberg. F. Vieböck und Cornelia Brecher. I. Bellucci und R. Vigni. I. Bellucci. W. Jacobs. P. Dutoit und A. Levier. I. Bellucci und I. Damiani. B. Wandrowsky. I. M. Korenman. A. Quartaroli) [mit 2 Abbildungen] 40

Nachweis und Bestimmung der Halogene (K. Bambach und T. H. Rider. J. R. Caldwell und H. V. Moyer. V. A. Willson. H. R. Offord. G. G. Longinescu und E. I. Prundeanu. I. E. Orlow) 55

Bestimmung der Alkalien (F. Kögler. R. S. Barnett. H. Riehm. C. S. Piper. H. W. Lohse. W. van Tongeren) 57

Elektroanalyse (B. S. Evans. C. Charmetant. Shiro Koyanagi. N. J. Ugnjatschew. A. Necke und H. Müller. W. Messerschmidt und G. Tartler. S. Wehrli. A. J. Lindsey und H. J. S. Sand. A. L. Lindsey) 121

Bestimmung des Aluminiums (H. B. Knowles. W. Daubner. T. Kōzu. M. K. Bachmutowa. J. A. Kljatschko und J. J. Gurewitsch. H. Shehyn. F. Alten, B. Wandrowski und E. Hille) 128

Bestimmung des Aluminiums durch Fällung mit o-Oxychinolin und Rücktitration des überschüssigen Fällungsmittels (S. S. Schukowskaja und S. T. Baljuk) 131

Bestimmung kleiner Mengen von Bromiden und Jodiden in Gegenwart von viel Chloriden (S. K. Tschirkow) [mit 2 Abbildungen] 132

Bestimmung des Sulfid-Schwefels in Antimonerzen und Mineralien (J. A. Tschernichow und T. A. Uspenskaja) 134

Schwefelbestimmung in sulfidhaltigen Kupfererzen und Pyriten (L. M. Jolson und E. J. Djaditschewa) 135

Bestimmung des Kohlenstoffs in kohligen Kiesen, insbesondere in Schwefelkiesen (W. Opotzki, W. Nasarenko und A. Tjulpina) 136

Bestimmung des Kohlenstoffs in Weicheisen mit Hilfe des Ströhleinschen Apparates (W. A. Alexandrow) 136

Bestimmung des Stickstoffs im Stahl (G. J. Weinberg und S. Proschutinsky. L. Jordan und F. E. Swindells) [mit 1 Abbildung] 136

Seite

Literatur (I. M. Kolthoff und E. B. Sandell) 364

Rhenium (W. Geilmann, F. W. Wrigge und F. Weibke. Ida und W. Noddack. W. Geilmann und L. C. Hurd. O. Ruff und W. Kwasnik. J. C. F. Druce. H. V. A. Briscoe. P. L. Robinson und E. M. Stoddart. J. H. Müller und W. A. Lalande jun.) 364

Uran (W. R. Bennett. R. C. Wells und R. E. Stevens. O. Hahn. Moore und Kithil) 373

Nachweis und Bestimmung des Eisens (F. Alten, H. Weiland und E. Hille. S. P. L. Sörensen) 448

Nickel, Kobalt (B. S. Evans. E. Jaffe. E. Raymond. E. Werner. O. Tomíček und F. Freiberger) 451

Edelmetalle (A. Lottermoser und Walter Lorenz. J. R. Spies. L. M. Kuhlberg und J. A. Ssemenzow. K. Bihlmaier. K. W. Fröhlich. R. Gilchrist) 454

Lanthan. Cer. Thorium (F. M. Schemjakin) 456

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

L. Fresenius. O. Frhr. v. Lupin.

Literatur (L. Gattermann. F. Pregl. H. Roth. V. Grignard. A. Luszczak. A. Luszczak, F. X. Mayer, E. Hofmann und O. Fischinger. A. Mittasch. C. Oppenheimer. E. Abderhalden. F. Ehrlich. M. Kunitz und J. H. Northrop, Th. Sabalitschka) 299

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Phenole (G. Revillon. P. K. Bose. A. Sagorskich. N. N. Woroshzow jun. M. M. Schemjakin. I. M. Kolthoff und J. J. Lingane. M. Beukema-Goudsmit) 60

Aldehyde (J. Eury. M. Levy. P. P. T. Sah und H.-H Lei. S. Hähnel und Britta Holmberg. F. Thompson) 62

Aceton (W. H. Hatcher und J. F. Horwood) 64

Alkohole (C. L. M. Brown. H. W. Haggard und L. A. Greenberg. C. E. Prélat. R. Wasicky und E. Gmach) 64

Kohlenwasserstoffe (A. B. Dolgoplosk. Korotkow. S. T. Bowden. G. I. Ostroshinskaja) 66

Eiweiß (C. Lange. R. K. Schofield und L. W. Samuel. M. R. Wolff und R. Lafrancaise. S. Winkler. W. T. J. Morgan und L. A. Elson. A. Schmitz. A. S. Ruiz und Isabel Torres. E. Waldschmidt-Leitz und Sh. Akabori) 301

Farbreaktion zum Nachweis disubstituierter Urethane (Fr. Becker und G. A. Hunold) 304

Amine (E. Lyons. E. Lyons und E. E. Reid. A. Neljubina. P. P. T. Sah und H. H. Lei. P. P. T. Sah und T.-Sh. Ma. M. Foucry. C. A. Buehler und J. D. Calfee. E. Katscher und M. Woroschilowa. J. Bougault und J. Leboucq. A. Dansi, L. Mamoli und B. B. Ciocca. A. Castiglioni. A. P. Terentjew und L. A. Schtschetinina. H. R. Fleck. F. Garelli und A. Tettamanzi) 305

Seite

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

W. Dehio. L. Fresenius. R. Strohecker.

Refraktometrische Fettbestimmung in Käse (W. Leithe) 67
Beitrag zur Untersuchung von Eiern (K. Eble und H. Pfeiffer) 68
Ablauf der Extraktion löslicher Stoffe beim Kochen des Fleisches (D. I. Lobanov und S. W. Bykowa) 68
Nachweis und Bestimmung der Gluconsäure (W. Diemair, B. Bleyer und L. Schneider) 69
Zucker- und Stärkebestimmungen (J. G. N. Gaskin. Jone Weber, Edna J. Posen und Nedda G. Ceboolsky. S. Stare. Clarence Yardley Hopkins) 69
Untersuchung des Bieres und seiner Rohprodukte (Siller. W. Piratzky und R. Rehberg. Alois Stádnik) 70
Branntwein (K. Täufel, H. Thaler und O. Bauer. G. Büttner) 71
Untersuchung von Schokolade, Kakao und Marzipan (F. Härtel und J. Sölling. D. D. Moir und E. Hinks. J. Großfeld) . 72
Untersuchung von Fetten, Ölen und ölhaltigen Produkten (E. Rossmann. W. Heyne. H. Schmidt-Hebbel. S. Felser. S. Juschkewitsch. C. Stiepel. N. N. Godbole und Sadgopal. D. Nikitin. Ch. Lutenberg und T. Dudkina. M. N. Ghose und H. K. Pal. W. Leithe und Erika Müller. W. Leithe. H. Häffner. Ch. Lutenberg und E. Mirer. U. H. Puranen und E. S. Tomula. K. Scharrer und K. Kürschner. E. R. Bolton und K. A. Williams. G. N. Grinling) . . . 138
Untersuchung von Gewürzen (W. Plahl. U. Hordh) 143
Untersuchung von Mehl und Getreideprodukten (P. Pelshenke. E. Berliner. W. Gründer. P. Potel und R. Chaminade. Fleurent und P. Potel. H. Kühl. Natalie P. Kosmin und Katharina A. Alakrinskaja. A. Köster. Reidemeister. G. Weigelt. R. Schmidt. Eckardt. Z. I. Kertesz) 143
Bestimmung des Wassergehaltes in Tomatenkonserven (E. Salmoiraghi) 147
Unterscheidung von Spritessig und Essenzessig (A. Schmidt. P. Duquenois) 148
Untersuchung von Handelslecithinen (U. Hordh) 148
Ermittlung der freien Säure in stark gefärbten Flüssigkeiten (H. Thaler und M. de Mingo) 148
Bestimmung des Säure-Basen-Gleichgewichtes in Lebensmitteln (J. Davidson und J. A. Le Clerc) 149
Über den Ersatz der Trockensubstanzbestimmung in natürlichen pflanzlichen Erzeugnissen (A. Kling, E. Gelin und J. Demesse) 149
Beitrag zur Kenntnis des Tabakrauches (A. Wenusch) 149
Bestimmung von Kupfer, Blei und Arsen in Lebensmitteln (N. D. Sylvester und L. H. Lampitt. P. Berg und S. Schmechel) 149
Untersuchung von Wasser (R. T. Sheen, H. L. Kahler und E. M. Ross. P. Hamer. H. F. Kuisel. A. E. Childs und W. C. Ball. W. R. G. Atkins. A. Hemmeler. Chlorator-Gesellschaft m. b. H. H. Pilwat. F. Folpmers. Y. Kauko) [mit 2 Abbildungen] 151

Seite

Getrennte Bestimmung von Arsenwasserstoff und Phosphorwasserstoff in der Luft (W. G. Gurewitsch und B. A. Raschkowan) 156

Literatur (H. Holthöfer und A. Juckenack. W. Weiß. A. Tschirch und E. Stock) 378

Untersuchung von Fleischwaren (F. Th. van Voorst. W. N. Babitschewa, L. W. Redina, F. M. Belousskaja, S. W. Bykowa und W. A. Ssidorow. N. W. Schirokow und M. K. Milowidowa. B. S. Putschkowski) 379

Untersuchung von Mehl (A. Schulerud. A. Kling. H. Radeloff. A. Ackerman. E. Berliner. W. Reiman. R. Strohecker, R. Vaubel und K. Breitwieser) 381

Stickstoffbestimmungen in Lebensmitteln (N. W. Schirokow und W. Wolowinskaya. E. B. Goldstein. G. A. Lawrence) . 457

Untersuchung von Milch und Milchprodukten (I. J. Ryan und G. Th. Pyne. J. R. Stubbs. J. Vukow. S. Rothenfusser und F. Widenbauer. P. Weinstein. M. F. Bengen. H. W. Leahy. H. Macy. A. C. Fay. L. Buruiana. G. Th. Pyne. A. D. Stewart und D. Das Mitra. R. Neseni und F. Hinke. A. Aufrecht. G. Sprumont. W. Mohr und J. Moos. E. Hanke. J. Lyons und M. O'Shea. T. Mc Lachlan. E. Caserio) . . 459

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

H. Brückner. W. Dehio. K. Fresenius. L. Fresenius. R. Strohecker.

Aufsuchen und Bestimmen von Reiskörnern in Leinsamenkuchen (R. Cecconi und C. Ferrari. G. Gassner. Coen. V. Villavecchia. V. Estienne. L. Gobert) 74

Prüfung von Pelzen mit Rücksicht auf Dermatitis (H. E. Cox und J. U. Lewin. A. Heiduschka und E. Goldstein. J. J. Ritter und G. H. Schmitz) 76

Untersuchung von Leuchtfarben (L. Vanino) 78

Textilien (B. H. Gilmore. M. Weilenmann. H. J. Fuchs und J. Brüggemann) 157

Bestimmung des Schwefels in Koks und Anthrazit durch Verbrennung im Sauerstoffstrom (E. J. Vogelsohn, N. W. Kalmykowa und M. W. Ponikarowskich. A. T. Sweschnikow und E. W. Smirnowa) 159

Bestimmung der Kohlensäure im Sand (A. T. Sweschnikow und E. W. Smirnowa) 159

Papier (B. K. Mukhopadhyay und K. K. Tampy. H. Ahlquist. V. Gruenman. A. Lutz. I. I. Kovalevski. B. Schulze und E. Rieger. A. Noll und W. Nagel. J. Grant. A. Abrams. P. W. Codwise. W. Staedel. J. D. Piper) . 212

Textilien (J. Barritt. R. T. Mease. F. Garelli und B. Saladini. M. Harris, H. A. Neville und W. C. Fritz. H. Phillips. A. P. Mathews. A. Itkina und Plechan. H. Pauly. E. Mönch. M. C. Marsh. A. P. Sakoschtschikow. R. Smit und J. Ph. Peper. T. Dokkum. S. N. Schoorl. D. A. Clibbens und B. P. Ridge. F. Siefert. H. Wolff. K. Lindner) 222

Literatur (American Society for Testing Materials. G. V. Villavecchia. M. Kling. H. G. Bodenbender. K. Krejci-Graf) 310

Seite

Bestimmung von färberischen Ungleichmäßigkeiten in Kunstseiden (W. Weltzien und W. Coordt. G. Krauter) 312

Farben und Lacke (A. E. Jacobsen und C. E. Reynolds. G. S. Haslam. R. H. Sawyer. C. A. Mitchell. J. Plotnikow und L. Splait. L. Splait. J. Scheiber und E. Rottsahl. Hans Wolff, G. Zeidler und W. Toeldte. C. P. van Hoek. Hans Wolff. Hans Wolff und G. Zeidler. Meidert. J. A. Frome Wilkinson. C. P. A. Kappelmeier) 313

Messung der Viscositätscharakteristik von Ölen (W. B. Mc Cluer und M. R. Fenske) 319

Teerprodukte (R. Fridli und B. v. Raffay. W. Reerink und E. Goeke. H. Broche und H. Nedelmann) 319

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

R. Strohecker.

Chemische und physikalische Bestimmungsmethoden von Alkohol in Blut (A. Gronover. H. Kionka und P. Hirsch) [mit 2 Abbildungen] 79

Versuche über die quantitative Spektralanalyse, insbesondere den Nachweis von Vanadium im Stahl und die Untersuchung von Mineralien des Dreiser Weihers (Eifel) und des Finkenbergs bei Beuel Rh.

Auszug aus der Dissertation

Von

W. Siemeister, Studienassessor, Neuwied.

[Eingegangen am 15. Januar 1936.]

Einleitung.

Die quantitative Emissionsspektralanalyse findet, wie die Veröffentlichungen der letzten Jahre gezeigt haben, auf allen Gebieten von Wissenschaft und Technik stärkere Anwendung. Die Verwendung von erstklassigem Material für Qualitätswaren, die größeren Beanspruchungen und Anforderungen, welche die Technik an die Werkstoffe stellt, verlangen, um Fehlschläge und Unkosten zu vermeiden, sehr oft den Nachweis kleiner Beimengungen oder Verunreinigungen, da diese einen großen Einfluß auf die Materialeigenschaften haben können. Die Beschleunigung der Herstellungsverfahren verlangt andererseits analytische Schnellverfahren, die trotzdem eine gewisse Genauigkeit verbürgen müssen. Die Untersuchung von geochemischen Zusammenhängen, die Feststellung geringster Spuren von Elementen in Mineralien, die Erforschung neuer Erzlagerstätten, sind Gebiete, auf denen die Spektralanalyse wertvolle Ergebnisse gezeitigt hat. Auch in der Medizin hat sie mit Erfolg Anwendung gefunden; ich erinnere nur an die Arbeiten von Wa. und We. Gerlach[1]), von M. Klostermann[2]), von H. Kockel[3]) und anderen. O. Hönigschmid und Käte Kempter[4]) haben bei ihren Untersuchungen von Calcium auf Spuren von Strontium zwecks Atomgewichtsbestimmungen die Überlegenheit der Spektralanalyse über chemische Methoden dargetan. Es ist nicht notwendig, an dieser Stelle alle die Gebiete aufzuzählen, in denen die Spektralanalyse mit Erfolg angewendet wird, da in dieser Zeitschrift von A. Schleicher und anderen mehrfach darüber berichtet worden ist.

[1]) Die chemische Emissionsspektralanalyse, 2. Teil (1933). — [2]) Naturwissenschaften **14**, 1116 (1927); vergl. diese Ztschrft. **71**, 271 (1927). — [3]) Histochemische Metallnachweise. Virch. Arch. **277** (1930). — [4]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **195**, 1 (1931); vergl. diese Ztschrft. **83**, 191 (1931).

Wenn sich auch im Laufe der Untersuchungen gewisse Methoden der quantitativen Spektralanalyse herausgebildet haben, wie etwa die Methode der homologen Linienpaare von Wa. Gerlach und E. Schweitzer, die Methoden der Intensitätsbestimmungen der Linien nach G. Scheibe und anderen oder das Verfahren von Lundegårdh, so haben doch die vielen Arbeiten auf den verschiedensten Gebieten ergeben, daß es keine Universalmethode der quantitativen Spektralanalyse gibt, nach der nun alle Probleme gelöst werden könnten. Hierauf hat schon H. Konen[1]) in den Naturwissenschaften im Jahre 1926 hingewiesen, wo er drei Kriterien angibt, auf die sich eine quantitative Spektralanalyse gründen ließe. Aber auch Wa. und We. Gerlach[2]) legen in ihren Arbeiten dar, daß man eine beste oder rationellste Methode nicht angeben könne. Das Verfahren muß den jeweilig vorliegenden Elementkombinationen angepaßt werden; viele Wege führen hier oft zu dem gleichen Ziel, andere wieder eignen sich nur für ein bestimmtes Elementgemisch, während für andere Grundsubstanzen wieder neue Methoden gesucht werden müssen. Aus diesen Gründen erscheint es notwendig, an möglichst vielen Beispielen Erfahrungen zu sammeln, um für die verschiedenen Kombinationen der Elemente in den mannigfaltigsten Grundsubstanzen Wege zu suchen, die ein Urteil darüber erlauben, was in den gegebenen Fällen erwartet werden kann und was nicht. Es ist zunächst die Frage zu klären, welches Anregungsverfahren der gegebene Untersuchungsstoff erfordert, ob also die Flamme, der elektrische Lichtbogen in seinen verschiedenen Formen oder der kondensierte Funken sich zur Erregung der Spektren eignet. Weiterhin ist festzustellen, in welcher Form die zu untersuchenden Substanzen am besten verwendet werden, ob feste Elektroden oder Flüssigkeitselektroden benutzt werden müssen, oder ob ein Arbeiten mit den gasförmigen Substanzen bessere Resultate verspricht. Auch hinsichtlich der Art und der Dispersion des Spektrographen sind Erfahrungen zu sammeln. Für gewisse Untersuchungen hat der Glasspektrograph größere Vorteile gegenüber dem weit kostspieligeren Spektrographen mit Quarzoptik. Genügt eine bestimmte Dispersion für bestimmte Aufgaben oder müssen höhere Anforderungen gestellt werden? Alle diese Fragen berechtigen dazu, vorliegende Aufgaben zu untersuchen, um mit einem kleinen Teil an der Gesamtlösung des Problems der quantitativen Spektralanalyse beizutragen.

Zu meinen Untersuchungen wurde der Spektrograph für Chemiker mit Quarzoptik von Zeiss benutzt. Dieser Spektrograph wird für viele Analysen in der Technik hinsichtlich seiner Dispersion genügen, für Eisenhüttenlaboratorien ist jedoch entweder eine größere Dispersion

[1]) Naturwissenschaften **14**, 1108 (1926); vergl. diese Ztschrft. **72**, 48 (1927). — [2]) Die chemische Emissionsspektralanalyse, 2. Teil (1933).

erforderlich oder die Benutzung eines Glasspektrographen als Ergänzung anzuraten.

I. Die quantitative Spektralanalyse vanadiumhaltiger Stähle.

Das Vanadium nimmt im periodischen System nach Staigmüller-Nernst[1]) insofern eine besondere Stellung ein, als es das Verbindungsglied zwischen den desoxydierenden und den legierenden Elementen des Eisens bildet. In diesem Verhalten nach zwei Richtungen ist der hohe Wert des Vanadiums zu suchen und wohl auch die Ursache dafür, daß dieses Element bereits in geringen Zusätzen eine Veredelung des Stahles hervorruft. In reinem Eisen ist das Vanadium in allen Verhältnissen löslich, wie aus dem Zustandsdiagramm nach R. Vogel und G. Tammann[2]) hervorgeht. In kohlenstoffhaltigem Stahl löst sich das Vanadium teils im Ferrit, teils bildet es mit Eisen und Kohlenstoff Doppelcarbide. Durch den Zusatz von Vanadium zum Stahl wird die Streckgrenze erhöht und die Dauerbiegefestigkeit verbessert. Daher wird das Vanadium in vielen Konstruktions- und Werkzeugstählen teils allein, teils mit anderen Zusatzelementen wie Chrom, Wolfram, Molybdän und Nickel dem Stahl zulegiert. Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Zusammensetzung derartiger Sonderstähle.

%	I	II	III	IV	V
C	0,1—0,5	0,1—0,6	0,1—0,6	0,1—0,6	0,1—0,6
Mn	0,5—1,0	0,4—0,9	0,4—0,9	0,4—0,9	0,4—0,9
Si	0,1	0,4 max	0,4 max	0,4 max	0,4 max
V	0,15—0,3	0,1—1,5	0,1—1,5	0,2—5,0	2,0—5,0
Cr	—	0,7—1,2	10,0—14,0	10,0—14,0	2,0—5,0
W	—	—	—	12,0—19,0	—
Mo	—	—	—	1,8—2,5	—

Da es sich um feste Substanzen handelt, kommt als Anregung zur Emission der Spektrallinien entweder der elektrische Bogen oder der kondensierte Funken in Betracht. Die Benutzung des elektrischen Bogens stellte ich zurück, da seine Verwendung zu viel Material erfordert, sowie aus anderen Gründen. Die Untersuchungen sollten sich auf das ultraviolette Gebiet des Spektrums erstrecken; die Aufnahmen wurden daher mit einem Quarzspektrographen (Spektrograph für Chemiker von Zeiss) gemacht. Die Erregung erfolgte mittels des kondensierten Funkens;

[1]) W. Mathesius, Die physikalischen und chemischen Grundlagen des Eisenhüttenwesens Leipzig (1926). — [2]) Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Eisenforschung Düsseldorf, 12, Lief. 19, S. 317 (1930). Abhandlung 164, siehe auch Ztschrft. f. anorg. Chem. 58, 73 (1908).

die in den Sekundärkreis eingeschaltete Kapazität betrug 1800 *cm*, die Selbstinduktionsspule bestand aus 45 Windungen 0,8 *mm* dicken, blanken Kupferdrahtes, der auf einen Cylinder von 5 *cm* Durchmesser aufgewickelt war. Durch diese Anordnung wurde bei einem Elektrodenabstand von 1,0—1,5 *mm* und einer Stromstärke von 3—4 Ampère das Auftreten der atmosphärischen Linien fast ganz vermieden.

Zum Nachweis der letzten Linien des Vanadiums wurde reinstes Divanadylsulfat in solchen Mengen destillierten Wassers aufgelöst, daß die einzelnen Probelösungen folgende Gewichtsprozente Vanadium enthielten: 1,0, 0,8, 0,4, 0,2, 0,1% V. Durch weiteres Verdünnen dieser Lösungen unter Verwendung geeichter Meßgeräte wurden sodann Lösungen von 0,01, 0,001, 0,0001% V hergestellt. Diese Lösungen wurden nach der Anordnung von F. Löwe in Kohlenäpfchenelektroden, beginnend mit der geringsten Konzentration, um Anreicherungen von Vanadiumsalzdämpfen im Raume zu vermeiden, spektrographiert. Zur Sicherheit lief in der Nähe des Funkenübergangs ein kleiner Ventilator, der für eine Durchmischung der umgebenden Luft sorgte. Um eine gleichmäßige Entladung zu erzielen, muß der Funken auf der Flüssigkeitsoberfläche ruhig kreisen, was bei einem Elektrodenabstand von 1 *mm*, hergestellt durch Einschieben einer 1 *mm* dicken Glasplatte, und bei 3,5 Ampère erreicht wurde. Die Belichtungszeit betrug durchweg 60 Sekunden und wurde bei den zu vergleichenden Aufnahmen stets konstant gehalten. Die Spaltbreite betrug bei allen Aufnahmen 0,01 *mm*. Als Aufnahmematerial dienten grünempfindliche Agfa-Platten. Diese wurden bei völliger Dunkelheit und stets gleicher Entwicklertemperatur 5 Minuten in Methol-Hydrochinon (Agfa) entwickelt.

Als empfindliche V-Linien wurden folgende ausgewertet und dadurch die Angaben von F. Löwe[1]) bestätigt.

2576,2 Å	2682,9 Å	2893,3 Å	3093,1 Å	3185,4 Å
2672,0	2683,4	2906,5	3102,4	4379,2
2677,8	2704,0	2908,8	3110,8	
2678,6	2706,2	2924,1	3118,4	
2679,3	2894,7	3067,1	3184,0	

Bei 0,01% V verschwinden die Linien 2706,2 und 2715,7 Å. Bei 0,001% V verschwindet die Linie 2701,0 Å. Bei 0,0001% V sind noch vorhanden: 2924,1, 3102,4 und 3110,8 Å. H. Moritz[2]) gibt folgende Vanadiumlinien als beste an:

---

[1]) Atlas der letzten Linien der Elemente. — [2]) „Universalvergleichslösungen" und „beste" Linien zur Bestimmung spurenweise beigemengter Elemente in Erz- und Gesteinsmineralien durch Emissionsspektralanalyse. Chemie der Erde 8, 321 (1933).

Unterste Meßgrenze: 0,005—0,0001%.

Å		
4408,5	0,0005	Vorsicht: Pr 4408,9
4379,2	0,0005—0,0001	Cu 4378,2
3118,4	0,0005	Cr 3118,7
3110,7	0,0005	Ti 3110,8 bei sehr viel Ti
3102,3	0,0005	Kann durch sehr viel Ni verstärkt werden.
2924,0 2891,7	0,0005—0,0001	
2892,7	0,001 —0,0005	
2706,2	0,005	Vorsicht: Pt 2706,5 Mn 2705,7, wenn Mn $>$ 0,01% Sn 2706,5, wenn Sn $>$ 0,01%
2701,9	0,001	Mo 2701,4

Auch diese Angaben stimmen im wesentlichen mit meinen Feststellungen überein, wenn man berücksichtigt, daß Moritz mit Vergleichslösungen arbeitet, die noch Mangan und Titan enthalten.

Die Auswertung der Spektrogramme ergab, daß mit steigender Konzentration des Vanadiums in den Divanadylsulfatlösungen mehr Linien auftreten und die empfindlichen Linien immer intensiver werden. Jedoch sind für die Konzentrationsunterschiede zwischen 0,1, 0,2, 0,4 und 0,8% V nur noch sehr wenig Linien empfindlich, so daß eine Unterscheidung zwischen 0,2 und 0,3% V oder 0,6 und 0,7% V kaum möglich ist.

Um nun den Einfluß der Zusatzelemente des Stahles auf das Auftreten und die Intensität der Vanadiumlinien festzustellen, wurden zu den Vanadiumsalzlösungen mit 0,1, 0,2, 0,4 und 0,8% V die gleichen Mengen Ferrosulfat gegeben, welche 5% Fe enthielten. Aus der Aufnahme war zu ersehen, daß durch den Zusatz von 5% Fe zu diesen Lösungen die Vanadiumlinien geschwächt wurden, manche völlig verschwanden. Ihre Intensitätszunahme mit wachsendem Vanadiumgehalt blieb jedoch erhalten. Andererseits kann man aus diesen Spektrogrammen folgern, daß geringe, variable Zusätze von Vanadium zu der Grundsubstanz Eisen keine Intensitätsänderung der Eisenlinien zur Folge haben. Die Eisenlinien zeigten nur eine geringe Schwächung bei einem Zusatz von 0,8% V.

Schon Tr. Negresco[1]) hatte im Gegensatz zu A. de Gramont festgestellt, daß die Intensität der letzten Linien abhängig sei von der Gegenwart anderer Elemente. Um diese wichtige Frage weiter zu klären, wurden Vanadiumsalzlösungen mit konstantem Vanadiumgehalt

[1]) Thèse. Recherches expérimentales d'analyse spectrale quantitative sur les alliages métalliques. Paris 1927.

mit Lösungen variablen Mangangehaltes versetzt. Wie genaue Betrachtungen der Spektren unter dem Meßmikroskop ergaben, traten bei Zusätzen von 0,2—0,8% Mn zu 0,5% V in wäßriger Lösung keine Intensitätsänderung der Vanadiumlinien ein. Das durch das geringe Auflösungsvermögen des benutzten Spektrographen bedingte Zusammenfallen mancher Vanadiumlinien mit Manganlinien kann allerdings zu Täuschungen Anlaß geben. Als Hilfsmittel zur Identifizierung ist hier der Atlas von Gatterer und Junker zu erwähnen. Da außer Mangan als normale Legierungsbestandteile des Eisens nur Silicium, Schwefel und Phosphor mit Gehalten unter 1,0% vorkommen, ist auch von diesen Elementen ein Einfluß auf die Intensität der Vanadiumlinien kaum zu erwarten. Eine Beeinflussung scheint, aus den gemachten Erfahrungen zu schließen, erst bei Gehalten von mehr als 1,0% des betreffenden Zusatzelementes einzutreten. Da die Intensität der Linien der Grundsubstanz vom Dampfdruck der vorhandenen Elemente abhängt, ist sie auch abhängig von der Art des Zusatzelementes. Eine Bestätigung dieser von Wa. Gerlach und E. Schweitzer[1]) aufgestellten Behauptung werden die Spektren der hochlegierten Stähle ergeben.

Es sollte versucht werden, das Vanadium in Stählen mit dem Metall selbst als Elektroden quantitativ zu erfassen. G. Heidhausen[2]) arbeitet auch hier mit dem elektrischen Lichtbogen zum Teil bei Verwendung eines Kleinspektrographen. Da dessen Benutzung einen starken Materialverbrauch zur Folge hat, habe ich davon abgesehen und den kondensierten Funken zur Anregung der Lichtemission benutzt. Für eine Untersuchungsmethode, wie sie die Praxis verlangt, spielt die Zeitdauer der Analyse eine große Rolle. Aus diesen Gründen wurde zunächst das Verfahren von W. N. Hartley und A. de Gramont[3]) auf seine Leistungsfähigkeit, Genauigkeit und Brauchbarkeit in der Praxis hin untersucht. Um den Einfluß anderer Zusatzelemente vorläufig auszuschalten, habe ich Stahlproben aus reinstem Elektrolyteisen mit den entsprechenden Mengen Ferrovanadium erschmolzen. Das Elektrolyteisen hatte folgende Zusammensetzung: Fe: 99,948, C: 0,027, Mn: 0,08, Si: 0,00, S + P: 0,017 in %.

Wie aus dem Zustandsdiagramm Eisen-Vanadium hervorgeht, liegt der Schmelzpunkt der Eisenvanadiumlegierungen, die bis zu 1,0% V enthalten, über 1530° C. Die zur Anwendung kommenden Tiegel mußten dieser hohen Temperatur standhalten und durften keinen ihrer Bestandteile an das Einsatzgut abgeben. Nach Versuchen mit Schamotte-, Magnesittiegeln und mit mit Magnesiumoxyd ausgekleideten Graphittiegeln

[1]) Die chemische Emissionsspektralanalyse (1930). — [2]) Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg Mitt. aus dem Forschungsinst. d. Gutehoffnungshütte, H. 2, 3 (1932). — [3]) F. Löwe, Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners (1925).

benutzte ich zuletzt Tiegel aus reinem Magnesiumoxyd, die den gestellten Anforderungen genügten. Um eine Oxydation des Vanadiums möglichst zu vermeiden, wurde eine Schutzdecke aus Bariumchlorid, das mit Vanadium abgesättigt war, über das Einsatzgut gebracht. Trotzdem war ein durchschnittlicher Abbrand von 20% des eingesetzten Gewichtes nicht zu vermeiden. Das Schmelzen der Proben wurde in einem Elektrokurzschlußofen vorgenommen, die Temperatur wurde mit einem Platin-Platiniridium-Thermoelement gemessen. Auf diese Weise wurden sechs Proben aus Elektrolyteisen und acht Proben aus gewöhnlichem Kohlenstoffstahl mit wechselnden Mengen Ferrovanadium erschmolzen. Da, wie schon gesagt, ein Abbrand eintrat, mußten diese Proben chemisch analysiert werden. Die Analysen wurden nach der in den meisten Stahlwerken üblichen Methode der Reduktion der Vanadinsäure mit Salzsäure und anschließender titrimetrischer Oxydation mit Kaliumpermanganat durchgeführt. Diese chemische Untersuchung einer Probe nimmt etwa 1½ Stunden in Anspruch, während die nun folgenden spektrographischen Untersuchungen für eine und auch mehrere Proben in 20—25 Minuten durchgeführt sind. Die chemischen Analysen der Stahlproben sind in nachstehender Tabelle wiedergegeben.

Elektrolyteisen						Gewöhnliches Eisen					
Nr.	V %	C %	Mn %	P + S %	Si %	Nr.	V %	C %	Mn %	P + S %	Si %
1	0,12	0,06	0,008	0,017	0,00	1	0,08	0,07	0,24	0,03	0,1
2	0,17	0,06	0,008	0,017	0,00	2	0,26	0,12	0,21	0,03	0,1
3	0,36	0,06	0,008	0,017	0,00	3	0,40	0,09	0,24	0,03	0,1
4	0,44	0,05	0,008	0,017	0,00	4	0,50	0,12	0,24	0,03	0,1
5	0,65	0,06	0,008	0,017	0,00	5	0,60	0,15	0,24	0,03	0,1
6	0,88	0,08	0,008	0,017	0,00	6	0,90	0,11	0,21	0,03	0,1
						7	0,95	0,12	0,21	0,03	0,1
						8	1,87	0,12	0,24	0,03	0,1

Die Proben wurden nach langsamer Abkühlung auf etwa 700° C in rechteckige Stäbchen geschmiedet, die Kopfenden wurden abgeschnitten und verworfen. Sodann wurden die beiden Enden getrennt analysiert, um etwaige Inhomogenitäten feststellen zu können. Aus dem mittleren Stück wurden die Elektroden gesägt, die an der Spitze auf einen Querschnitt von 3×3 *mm* gefeilt wurden; diese Spitzen wurden dann dachförmig unter einem Winkel von 45° zugespitzt, so daß ein Querschnitt der Endfläche von 1 *qmm* entstand.

Die so hergestellten Proben wurden als Elektroden benutzt. Ihr Abstand wurde so bemessen, daß keine Überhitzung der Endflächen eintreten konnte. Als empfindliche Linien, bei welchen eine Intensitäts-

zunahme bei steigender Vanadiumkonzentration festgestellt werden konnte, wurden aus den Spektrogrammen folgende Vanadiumlinien ermittelt.

2688,0 Å	2957,6 Å	3120,8 Å	3130,2 Å	3271,4 Å
2906,5	2981,3	3121,2	3133,5	3276,3
2908,9	3093,3	3123,0	3135,1	3280,0
2910,0	3102,4	3125,2	3187,8	
2924,7	3110,6	3126,3	3190,8	
2926,6	3118,5	3128,3	3267,8	

Es wurde festgestellt, daß sowohl bei den aus Elektrolyteisen als auch bei den aus gewöhnlichem Kohlenstoffstahl hergestellten Elektroden die Spektren die gleichen empfindlichen Vanadiumlinien aufwiesen. Als besonders empfindlich für die vorhandenen Konzentrationsunterschiede erwies sich die Linie V 3102,4 Å.

Nach diesen Ergebnissen erscheint eine Analyse nach Hartley-de Gramont auf Grund der Auszählung und des Intensitätsvergleiches der vorhandenen empfindlichen Linien möglich zu sein, vorausgesetzt, daß es gelingt, stets die gleichen Aufnahmebedingungen herzustellen. Jedoch waren die Intensitätsänderungen bei den untersuchten Konzentrationsunterschieden nicht sehr erheblich. Will man genauere Ergebnisse erzielen, so muß man die Proben mit Standardproben vergleichen. Es muß allerdings dafür gesorgt werden, daß diese Standardproben nahezu die gleiche chemische Zusammensetzung wie die zu untersuchenden Proben haben, also: C max. 0,6%. Mn max. 0,8%. Si max. 0,1%. P + S max. 0,03%. Andere, wesentlich höhere Zusätze dürfen nicht vorhanden sein, wie später angegebene Untersuchungen zeigen werden. Die von mir hergestellten Proben wurden nun mit Stahlproben, die mir von einigen Stahlwerken zur Verfügung gestellt wurden, hinsichtlich ihres Vanadiumgehaltes verglichen, derart, daß unter ein Spektrum von Elektrolyteisen die Spektren der zu vergleichenden Vanadiumstähle photographiert wurden. Die Betrachtung dieser Aufnahmen zeigte, daß die Vanadiumlinien in den Stahl- und Vergleichsproben mit dem gleichen Vanadiumgehalt hinsichtlich ihrer Intensität vollkommen übereinstimmten.

Sind also außer den üblichen Begleitelementen des Stahles keine weiteren Zusatzelemente vorhanden, so kann die Analyse auf Grund der Intensitätsgleichheit der Vanadiumlinien der Standardprobe und der unbekannten Probe nach der Methode von de Gramont erfolgen.

Es erhebt sich nun die Frage, ob dieses Verfahren auch bei Stählen, die andere Zusätze wie Chrom, Molybdän, Wolfram oder Nickel enthalten, möglich ist.

Um diese Frage zu klären, habe ich die Spektren folgender Stahl-

sorten miteinander hinsichtlich der Intensität der Vanadiumlinien verglichen.

1. Stahl mit 0,36% V
   Stahl mit 0,36% V + 10,0% Cr
2. Stahl mit 0,50% V
   Stahl mit 0,50% V + 4,6% Cr + 16,0% W
3. Stahl mit 0,60% V
   Stahl mit 0,60% V + 3,6% Cr + 15,6% W

Wie genaue Betrachtungen dieser Spektren erkennen lassen, stimmen jetzt die Intensitäten der Vanadiumlinien bei gleichem Vanadiumgehalt der Proben nicht mehr überein. Viele Linien des Vanadiums sind bei einem Chromzusatz von 10% geschwächt, andere gänzlich verschwunden. Bei einem Zusatz von 10% W erscheinen hingegen die Vanadiumlinien denen des wolframfreien Spektrums gegenüber verstärkt. Es ist allerdings darauf zu achten, daß zum Vergleich nur solche Linien herangezogen werden, die bei dem Auflösungsvermögen des Spektrographen nicht mit Wolfram- oder Chromlinien zusammenfallen. Es eignen sich daher zum Vergleich die Vanadiumlinien 3102,4 und 3110,8 Å. Auch ein Zusatz von 15,6% W und 3,6% Cr zu einer Stahlprobe mit 0,6% V läßt die Vanadiumlinien denen des wolfram- und chromfreien Spektrums gegenüber verstärkt erscheinen. Da die Anregungsenergie des Chroms geringer ist als die des Vanadiums, die des Wolframs dagegen größer ist, läßt sich diese Erscheinung erklären. Im ersten Falle werden mehr Chromatome, im zweiten mehr Vanadiumatome zum Strahlen angeregt.

Aus diesen Ergebnissen ist also zu schließen, daß ein Vergleich der Spektren vanadiumhaltiger Kohlenstoffstähle mit denen hochlegierter Vanadiumstähle zwecks Feststellung des Vanadiumgehaltes nicht möglich ist. Hier versagen die Methoden von Hartley und de Gramont.

Es bleiben drei Möglichkeiten, solche Stähle ebenfalls spektrographisch zu analysieren:

1. Methode der homologen Linienpaare nach W. Gerlach und E. Schweitzer[1]).

2. Feststellung des Einflusses der Zusatzelemente auf die Intensität der Vanadiumlinien.

3. Chemische Trennung des Vanadiums von den Zusatzelementen und von Eisen und anschließend Analyse nach Hartley-de Gramont, G. Scheibe und A. Neuhäusser[2]), H. Lundegårdh[3]) oder Hilde Thurnwald und G. F. Hüttig[4]).

[1]) Die chemische Emissions-Spektralanalyse, Grundlagen und Methoden (1930). — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **41**, 1218 (1928); vergl. diese Ztschrft. **86**, 454 (1931). — [3]) Die quantitative Spektralanalyse der Elemente (1929). — [4]) Diese Ztschrft. **76**, 260 (1929); Hilde Thurnwald, diese Ztschrft. **76**, 335 (1929).

Eine chemische Trennung z. B. des Molybdäns vom Eisen und den anderen Zusatzelementen haben Hilde Thurnwald und G. F. Hüttig[1]) durchgeführt. Ich halte jedoch dieses Verfahren in vielen Fällen aus folgenden Gründen für unpraktisch: hat man den Stahl einmal gelöst, die zu bestimmende Substanz von den anderen Bestandteilen getrennt, so kann man die Analyse auch chemisch zu Ende führen, ja, wollte man erst jetzt mit der spektralanalytischen Untersuchung beginnen, so würde dieses Verfahren noch zeitraubender als eine chemische Analyse sein. In der Praxis sind jedoch einige Minuten, die eine Analyse mehr braucht als eine andere, oft ausschlaggebend. Handelt es sich dagegen um so geringe Mengen, daß sie chemisch durch Titrieren oder Wägen nur sehr schwer zu erfassen sind, so empfiehlt sich natürlich der von Thurnwald und Hüttig angegebene Weg. Wir haben aber gesehen, daß das Vanadium dem Stahl kaum unter einem Betrag von 0,1% zulegiert wird; das sind Mengen, die durch Titration leicht zu erfassen sind.

Die Feststellung der Beeinflussung der Intensität der Vanadiumlinien durch Zusatzelemente könnte nur auf photometrischem Wege erfolgen. Ob dies im ultravioletten Gebiet wegen der Fülle der Linien dieser Elemente, besonders des Eisens, möglich ist, hängt zunächst von der Dispersion des Spektrographen, dann von der Empfindlichkeit des Photometers ab. Im sichtbaren Gebiet, in welchem die Anzahl der Linien geringer ist, wird diese Feststellung eher möglich sein. Hier wird auch mit Erfolg die von Scheibe[2]) empfohlene Methode der direkten Photometrierung der Intensität der Linien anwendbar sein.

So bleibt zur Analyse hochlegierter Stahlsorten nur die Methode der homologen Linienpaare von Gerlach und Schweitzer als die brauchbarste übrig. Infolge der großen Zahl von Vanadiumlinien im ultravioletten Gebiet des Spektrums gibt es intensitätsgleiche Linienpaare für genügend abgestufte Prozentgehalte. Folgende Tabelle gibt solche homologen Paare an, die unter denselben Intensitätsverhältnissen des Fixierungspaares Fe I 2518,0 etwas stärker als Fe II 2517,2 festgestellt wurden.

V		Fe	bei V %	Abstand in Å
3098,4	=	3091,7	0,12	6,7
3118,5	=	3098,3	0,17	20,2
3123,1	=	3120,5	0,17	2,6
2908,9	=	2912,3	0,36	3,4
3267,8	=	3265,7	0,36	2,1
3267,8	=	3286,9	0,40	19,1
3271,3	=	3295,2	0,40	23,9

[1]) Diese Ztschrft. **76**, 260 (1929). — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **41**, 1218 (1928); vergl. diese Ztschrft. **81**, 407 (1930).

V		Fe	bei V %	Abstand in Å
2688,0	=	2699,2	0,44	11,2
2910,0	=	2919,2	0,44	9,2
2688,9	=	2691,6	0,56	2,7
3263,5	=	3254,5	0,56	9,0
2688,0	=	2689,9	0,88	1,9
3276,3	=	3286,9	0,88	10,6
2702,3	=	2699,2	0,95	3,1

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, ist die Methode von Gerlach und Schweitzer bei diesen Stahlanalysen durchaus anwendbar und wegen der Fülle der intensitätsgleichen Linienpaare wird eine sehr hohe Genauigkeit zu erzielen sein.

Ich habe nun weiterhin untersucht, wo die untere Grenze des Nachweises von Vanadium in der Grundsubstanz Eisen liegt. Da es bei kleinen Gehalten schwierig und bei sehr geringen Gehalten unmöglich ist, in Stahlproben das Vanadium chemisch zu bestimmen, habe ich 10 *g* Eisen in Schwefelsäure gelöst und jeweils soviel Divanadylsulfat zugesetzt, als es der gewünschte Prozentgehalt an Vanadium im Eisen erforderte. Diese Lösungen wurden in Kohleelektroden gebracht, im Funken verdampft und zum Leuchten gebracht. Die Auswertung dieser Aufnahmen ergab, daß noch 0,001% V in einer Eisenlösung durch die V-Linie 3102,4 Å zu erkennen sind. Ferner zeigte diese Aufnahme, daß das benutzte Eisen ebenfalls Vanadium enthält, allerdings in einer Menge, die 0,001% noch stark unterschreitet, denn die Linie 3102,4 ist noch eben in dem Spektrum der Eisenlösung, der kein Divanadylsulfat zugesetzt worden war, zu erkennen.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse führt zu nachstehenden Folgerungen für die Analyse von Vanadiumstählen:

1. Die Analyse von Hartley-de Gramont kommt in Frage, wenn keine anderen Zusätze als C, Mn, P, Si, die 1% nicht überschreiten dürfen, vorliegen. Die geringe Genauigkeit läßt in vielen Fällen auch dann diese Methode unzweckmäßig erscheinen, wenn sie nicht durch Photometrierung gesteigert werden kann. Hierzu scheint das von G. Scheibe und G. Limmer[1]) konstruierte Spektrallinienphotometer, welches den direkten Vergleich zweier Linien ermöglicht, für gewisse Schnellanalysen von Legierungen sehr vorteilhaft zu sein. Wie aus einer Zahlentafel hervorgeht, lassen sich Cr, Mn, Mo, V, Ni, Ti, Cu, Mg, Ba, Zn und Si in bestimmten Prozentsätzen unter Benutzung des elektrischen Bogens als Lichtquelle und der Linien des sichtbaren Gebietes sehr schnell nachweisen. Auch die Methoden der Photometrierung von L. Hamburger

[1]) Mitt. a. d. Forschungsanst. Gutehoffnungshütte-Konzern **2**, 35 (1932); vergl. diese Ztschrft. **94**, 198 (1933).

und G. Holst[1]), angewendet von G. Scheibe und A. Neuhäusser[2]), bei Bestimmungen von Sn in Pb, Si in Fe, Mn in Fe, Ni in Fe, Cr in Fe und anderen, und das Verfahren der Photometrierung ohne Eichkurven von G. Scheibe, O. Schnettler und E. F. Linström[3]) sind in der Lage, die Genauigkeit der Methode von Hartley-de Gramont zu steigern. Sie sind heute als selbständige Verfahren anzusprechen und haben in vielen Fällen zu Erfolgen geführt. Daneben ist noch das Keilphotometer von H. Töpelmann und W. Schuhknecht[4]) zu nennen, dessen Handhabung außerordentlich einfach zu sein scheint. Wegen der Menge der Eisenlinien im ultravioletten Teile des Spektrums werden jedoch diese Verfahren vor allem für Messungen im sichtbaren Gebiete angewendet werden, will man nicht mit einem Spektrographen größerer Dispersion arbeiten, dessen Anschaffung jedoch bedeutend teurer ist.

2. Liegen hochlegierte Stähle vor oder wird bei gegebenem U-V-Spektrographen mit geringerer Dispersion eine größere Genauigkeit gefordert, so ist die Methode der homologen Paare nach Gerlach und Schweitzer die beste.

3. Sind Einschlüsse, Seigerungen und Entmischungen zu befürchten, so müssen, falls der Zweck der Analyse ein Durchschnittswert sein soll, die festen Proben gelöst und dann spektrographiert oder Schwingelektroden benutzt werden.

K. Kellermann[5]) hat darauf hingewiesen, daß es vorteilhaft ist, den Stahl zu lösen, die Lösung mit Kohlepulver zu einer breiigen Masse einzudampfen und daraus Pillen zu pressen, die als Elektroden dienen. Dadurch wird die absorbierende Wirkung der Kohlennäpfchen vermieden und die Möglichkeit einer Konzentrationsänderung ausgeschaltet. Diese Methode scheint mir nur dann zweckmäßig zu sein, wenn der zu untersuchende Stahl inhomogen ist, denn andernfalls kann man die Analyse nach der Lösung des Stahles auch chemisch zu Ende führen. Außerdem ist Kellermann der Ansicht, daß für Stahluntersuchungen das sichtbare Gebiet vorzuziehen sei, da dort die Anzahl der störenden Eisenlinien geringer ist. Dieser Ansicht schließe ich mich auch an, falls nach dem Verfahren von Hartley-de Gramont gearbeitet und eine direkte Photometrierung eingeschaltet werden soll. Muß jedoch das Verfahren der homologen Linienpaare angewandt werden, so ist das ultraviolette

---

[1]) Ztschrft. f. wiss. Photogr., Photophysik und Photochemie **17**, 264 (1918); vergl. diese Ztschrft. **81**, 407 (1930). — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **41**, 1218 (1928); **42**, 1017 (1929); vergl. diese Ztschrft. **86**, 454, 455 (1931). — [3]) Ztschrft. f. angew. Chem. **44**, 145 (1931); Naturwissenschaften **18**, 753 (1930); **19**, 134 (1931); vergl. diese Ztschrft. **86**, 456 (1931). — [4]) Diese Ztschrft. **86**, 160 (1931). — [5]) Ber. 66 des Chemikerausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, H. 3, 1 (1929); Arch. f. Eisenhüttenwesen **3**, 205 (1929); vergl. diese Ztschrft. **94**, 197 (1933).

Gebiet wegen der größeren Anzahl von zweckmäßigen Linien vorzuziehen. Während K. Kellermann und O. Schließmann[1]) mit dem Gitterspektrographen von Zeiss (Nr. 15) im sichtbaren Teil des Spektrums arbeiten, benutzt W. Kraemer[2]) bei seinen Analysen von Sonderlegierungen eine Spektrographen, der Glasoptik besitzt. Er beschränkt sich jedoch darauf, die charakteristischen Linien der Zusatzelemente zusammenzustellen, ohne auf die quantitative Feststellung derselben einzugehen. Aber auch für diese eisenhaltigen Sonderlegierungen wird im Falle einer quantitativen spektralanalytischen Untersuchung die Methode der homologen Paare die bestmögliche sein, eine Ansicht, die auch A. Schleicher und J. Clermont[3]) vertreten, wenn sie schreiben: „Bei metallurgischen Untersuchungen dürfte die absolute Methode der homologen Paare wegen ihrer verhältnismäßig leichten und sicheren Ausführbarkeit den Vorzug verdienen."

Die Ergebnisse dieser Stahluntersuchungen wie auch Erfahrungen, die ich in der Versuchsanstalt der Rasselsteiner Eisenwerksgesellschaft in Neuwied sammeln konnte, haben mir gezeigt, daß die qualitative und quantitative Spektralanalyse Ergebnisse liefert, die die chemische Analyse in vielen Fällen kaum zu liefern vermag. Doch ihre ungeheure Empfindlichkeit muß bei allen Untersuchungen berücksichtigt werden und bei Benutzung des auch hier angewendeten Spektrographen sollte man stets die Spektren der reinen Elemente unter die Spektren der zu untersuchenden Proben aufnehmen, um vor Fehlschlüssen sicher zu sein.

II. Experimentelle Beiträge zur quantitativen Spektralanalyse von Mineralien.

Es sollten die Mineralien, die in den Olivinbomben des Dreiser Weihers (Eifel) und des Finkenbergs bei Beuel vorkommen, spektrographisch auf die Elemente, die als geringe Zusätze an ihrem Aufbau beteiligt sind, untersucht werden. Folgende Mineralien sind in den Bomben der beiden Fundstätten enthalten:

Dreiser Weiher: Olivin, Picotit, Augit, Chromdiopsid, Biotit.

Finkenberg: Olivin, Picotit, Hypersthen, Chromdiopsid, Biotit.

Eine Durchschnittsanalyse einer Olivinbombe vom Finkenberg gibt F. Zirkel[4]) wie folgt an:

	SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Glühverlust
1	44,64	5,82	0,20	2,85	4,50	2,47	38,76	0,00	0,00	0,30	-
2	43,20	2,42	Spur	4,45	4,34	2,75	38,38	0,57	2,33	- -	0,77

[1]) Quantitative Spektralanalyse von Spezialstählen. Metallbörse **17**, 39 (1927). — [2]) Diese Ztschrft. **101**, 23 (1935). — [3]) Diese Ztschrft. **86**, 191 (1931). — [4]) Über Urausscheidungen in rheinischen Basalten. Abh. d. math.-phys. Klasse der Königl. Sächs. Ges. d. Wissensch. **28**, 103 (1906).

Hieraus ist zu ersehen, daß als Grundsubstanz für eine spektrographische Untersuchung die Elemente Silicium, Eisen und Magnesium anzusehen sind, da andere Elemente in weit geringeren Prozentgehalten in den Mineralien vorkommen. Es mußte nun ein Anregungsverfahren gesucht werden, das es gestattet, die Elemente, die in den geringsten Anteilen vorkommen, nachzuweisen und etwa noch vorhandene weitere Elemente aufzufinden.

Versuche, die Mineralien in Natrium-Kalium-Carbonat zu schmelzen und zwischen der Schmelze und einer Platinelektrode den Funken zu erzeugen, hatten insofern keinen Erfolg, als hierdurch in den so erzeugten Spektren nur die Elemente Na, K, Fe, Si und Mg nachweisbar waren. Diese Methode von de Gramont ist demnach hier nicht anwendbar. Auch die Spektren der mit Flußsäure oder Natriumcarbonat aufgeschlossenen und in Salzsäure gelösten Mineralien zeigten außer den Linien der Grundsubstanz keine Linien fremder Elemente. Eine Konzentrationserhöhung der Lösungen war durch das Ausfallen von Magnesiumchlorid beschränkt. Immerhin konnten in den bis an die Löslichkeitsgrenze konzentrierten Lösungen folgende Elemente in den Mineralien der Dreiser Olivenbombe nachgewiesen werden:

	Olivin	Augit	Diopsid	Picotit	Biotit
Cr	+	++	+++	+++	+
Al	+	++	+++	+++	+++
Ti	—	—	++	——	++
Mn	+	+	+	?	?
V.....	?	?	+	—	+
Ca	++	++	+++	—	++ auch in der Kohle

Dieses Anregungsverfahren hat jedoch große Nachteile, weil nach kurzer Belichtung $MgCl_2$ ausfällt und eine weitere Funkenentladung, die für alle zu vergleichenden Aufnahmen die gleichen Entladungsbedingungen garantiert, unmöglich ist.

F. Löwe[1]) schlägt in den Fällen, in welchen ein Element nur in sehr geringer Menge vorhanden ist, vor, das Eisen aus den Lösungen auszufällen, weil es so viele Spektrallinien liefert, daß die Auffindung anderer Elemente hierdurch erschwert, bezw. unmöglich gemacht wird. Es ist klar, daß diese chemische Vorbereitung der Proben der Spektralanalyse sehr starken Abbruch tun würde, weil ihr zeitlicher Gewinn gegenüber der chemischen Analyse in Frage gestellt wird. Ferner muß man berücksichtigen, daß derartige chemische Trennungen nur sehr schwer sauber

[1]) Optische Messungen des Chemikers und Mediziners (1925).

und exakt durchgeführt werden können, weil die Möglichkeit besteht, daß Elemente, die nur in sehr geringer Konzentration vorhanden sind, bei der Fällung infolge von Adsorption mitgerissen werden können, wodurch ihr Auffinden überhaupt fraglich wird. Auf diese Erscheinung hat A. Cissarz[1]) hingewiesen und gezeigt, daß durch eine Abscheidung der Kieselsäure im Gang der chemischen Analyse wesentliche Teile der geringsten Beimengungen der Bestimmung entzogen werden können. Aus diesen Gründen habe ich zunächst nach anderen Anregungsverfahren gesucht, welche diese Schwierigkeiten nicht zur Folge hatten. Angeregt durch die Methode von K. Kellermann[2]) habe ich eine Mischung von Fe_2O_3 und MgO hergestellt und dieser verschiedene Mengen von Kobaltoxyd zugesetzt. Diese Proben wurden mit den gleichen Mengen Kohlepulver versetzt und zu kleinen cylindrischen Stäbchen gepreßt, die als Elektroden dienten. Es zeigte sich jedoch, daß bei Funkenerregung auf diese Weise selbst 1% Co nicht mehr nachweisbar war.

Nachdem sich diese Anregungsmöglichkeiten als ungeeignet erwiesen hatten, wurde zur Anregung der Spektren mittels des elektrischen Bogens geschritten. Ich war mir darüber klar, daß infolge der Schwierigkeit bei der Innehaltung der Entladungsbedingungen dieses Anregungsverfahren nur dann als endgültiges zur Anwendung kommen konnte, wenn andere Mittel versagten. Jedoch haben mich die erfolgreichen Arbeiten anderer Forscher bewogen, dieses Verfahren kritisch einzuschlagen. So hat F. Schröder[3]) den elektrischen Bogen ebenfalls als Lichtquelle benutzt. Er vergleicht jedoch die Funkenspektren der Vergleichslösungen mit den Bogenspektren der Mineralien, ein Verfahren, das nach meinen Untersuchungen nicht immer zu einwandfreien Resultaten führen kann. Auch R. Klemm und G. O. Wild[4]) verwenden bei ihren Untersuchungen von Edelsteinen den Kohlelichtbogen zur Anregung der Spektren. H. Fesefeldt[5]) benutzte ihn ebenfalls bei seinem spektrographischen Nachweis von Beryllium.

Es wurden nun die Bogenspektren der Mineralien aufgenommen. Die Substanz wurde vorher fein pulverisiert, auf beginnende Rotglut erhitzt und sodann in Kohleelektroden von 6 *mm* Durchmesser und einer 3 *mm* breiten und 3 *mm* tiefen Bohrung gefüllt. Die eingefüllte Substanzmenge betrug in allen Fällen 0,03 *g*. Da eine direkte Belichtung

[1]) Zentrbl. f. Min., Geol. u. Paläont. A **5**, 328 (1930). — [2]) Die Anwendung der Spektralanalyse im Eisenhüttenlaboratorium. Ber. 66. des Chemikerausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute H. 3, 1 (1929). — [3]) Spektrographische Untersuchungen an Gesteinen und Mineralien des Katzenbuckels im Odenwald. Neues Jahrb. f. Mineral., Geol. u. Paläont. A **63**. 215 (1931). — [4]) Spektralanalytische Untersuchungen an Mineralien. Zentrbl. f. Mineral., Geol. u. Paläont. A S. 273, 295 321, 323, 325 (1925); S. 27, 29, 30 (1926). — [5]) Ztschrft. f. physik. Chem. A **140**, 254 (1929); vergl. diese Ztschrft. **91**, 274 (1933).

mit der Bogenlampe so kurze Zeit in Anspruch nahm, daß nicht genügend Substanz verdampfen konnte, wurde zwecks Verlängerung der Verdampfungszeit ein rotierender Sektor in den Strahlengang eingeschaltet; für eine Verdampfungszeit von 2 Minuten erwies sich eine Sektoröffnung von 2mal 10^0 am günstigsten. Durch Beobachten der Farbe des Lichtbogens auf dem Spaltkopf konnte leicht festgestellt werden, wann die gesamte eingefüllte Substanz verdampft war. Das ist von Bedeutung, da andernfalls zunächst die leichter flüchtigen Bestandteile verdampfen und bei vorzeitiger Unterbrechung der Belichtung das Spektrum die Abwesenheit vorhandener, schwer flüchtiger Bestandteile vortäuschen kann. Die Stromstärke betrug bei allen Aufnahmen 8 Ampère, die Netzspannung 110 Volt. Es wurde sorgfältig darauf geachtet, daß nur der mittlere Teil des Bogens abgebildet wurde, und die Elektroden wurden durch Nachstellen so reguliert, daß ihr gegenseitiger Abstand stets der gleiche war. Das wurde dadurch erreicht, daß auf dem Spaltkopf oben und unten eine Marke angebracht war, die es gestattete, den gleichen Abstand zu kontrollieren. Dieselben Bedingungen wurden bei den später folgenden Vergleichsaufnahmen eingehalten.

Die Anwesenheit der Elemente in den Mineralien wurde dadurch festgestellt, daß unter das Spektrum des zu untersuchenden Minerals die Spektren der vermutlich vorhandenen Elemente Ni, Co, Mn, Cr, Ti und V durch Verschieben des am Spaltkopf angebrachten Schiebers photographiert wurden. Durch diese Maßnahme war trotz der großen Anzahl der Eisenlinien die Anwesenheit der später angegebenen Elemente einwandfrei zu entscheiden. Die Linien der Elemente Ba, Sr, Na, K, deren Anwesenheit auch vermutet wurde, liegen zum größten Teil in dem für diesen Spektrographen durch geringe Dispersion bedingten ungünstigen Gebiet, so daß deren Bestimmung nicht eindeutig ist. Nach meinen Untersuchungen ist bei Mineralien, welche Eisen enthalten, weder das von Schröder angewendete Meßverfahren noch die Methode der graphischen Interpolation, welche Moritz und Cissarz bei ihren Untersuchungen anwenden, geeignet, die Linien eindeutig zu identifizieren. Nur der Vergleich der Spektren der unbekannten Proben mit den Spektren der vermuteten, aber reinen Elemente, die unter das Probespektrum aufgenommen werden, kann bei diesem Spektrographen zu eindeutigen Ergebnissen führen. Die Dispersion des Spektrographen (55 Å bei 4000 Å, 36 Å bei 3500 Å, 20 Å bei 3000 Å, 12 Å bei 2500 Å) ist sehr gering, so daß auch bei diesem Verfahren infolge Zusammenfallens von Linien verschiedener Elemente Trugschlüsse vorkommen können. Die Meßfehler betragen bei dem rechnerischen Interpolationsverfahren, das Schröder anwendet, zwischen 2310 Å und 2900 Å $\pm$ 0,1 Å, zwischen 2900 Å und 3600 Å $\pm$ 0,2 Å und zwischen 3600 Å und 4415 Å $\pm$ 0,4 Å. Wenn nun Schröder z. B. auf Grund der nach diesem Verfahren be-

rechneten Linie 4554,0 Å auf das Vorhandensein von Ba im Magnetit schließt, ohne daß eine andere Linie dieses Elementes festgestellt werden konnte, so ist dieser Schluß nach meinen Erfahrungen nicht immer sicher. Auch das Verfahren der graphischen Interpolation ist mit dem gleichen Grade der Ungenauigkeit behaftet. Die Arbeiten von W. Kraemer[1]) zeigen den gleichen Fehler bei der Identifizierung der Spektrallinien, worauf besonders Wa. Gerlach[2]) aufmerksam gemacht hat, der z. B. die Erkennung von 54 Phosphorlinien im Spektrum des Ferrophosphors als reine Phantasie bezeichnet.

Es wurden nun Vergleichsproben hergestellt, welche die Grundsubstanz und die oben genannten Elemente in abgestuften Prozentgehalten enthielten, um nach der Methode von de Gramont die Mineralien analysieren zu können.

Aus der Arbeit Schröders geht hervor, daß er die Bogenaufnahmen der festen Mineralien mit Funkenaufnahmen der Standardlösungen verglichen hat. Ich habe die Möglichkeit dieses Verfahrens an folgendem Beispiel untersucht und nachstehendes Ergebnis erhalten:

Lösungen und Funkenentladung										Feste Proben und Bogenentladung		
Ni				1,0% Fe +			24% Fe_2O_3 + 76% MgO +			24% Fe_2O_3 + 76% MgO +		
%	0,1	0,01	0,001	0,1	0,01	0,001	1,0	0,1	0,01	1,0	0,1	0,01
2290,0	+	?	—	+	+	—	—	—	—	+	—	—
2316,0	+	+	—	+	—	—	—	—	—	+	—	—
3012,0	+	—	—	+	?	—	—	—	—	+	+	+
3054,3	+	?	—	+	?	—	—	—	—	+	+	+
3380,6	+	+	—	+	+	—	+	—	—	+	+	—
3393,0	+	?	—	+	+	?	+	—	—	+	+	—
3437,3	+	+	—	+	+	—	—	—	—	+	+	—
3515,1	+	+	—	+	+	—	—	—	—	+	+	—
3524,5	+	+	—	+	+	?	+	—	—	+	+	—
4313,5	+	+	—	+	+	?	+	—	—	+	+	+
4333,6	+	+	—	+	+	—	—	—	—	+	+	?

1. Die Nachweisbarkeitsgrenze von Nickel in Lösungen wird bei Funkenentladung durch einen Zusatz von 1% Fe zu den Lösungen nicht geändert.

2. Sie wird geändert durch einen Zusatz von 24% Fe_2O_3 und 76% MgO, welcher der Grundsubstanz ohne SiO_2 entspricht.

[1]) Diese Ztschrft. **97**, 14, 89, 401 (1934). — [2]) Diese Ztschrft. **103**, 356 (1935).

3. Die Empfindlichkeit des Nickelnachweises bei Funkenerregung und in Lösungen stimmt nicht mit der durch Bogenerregung erhaltenen überein, vielmehr ist letztere empfindlicher.

Schröder hatte sich darauf gestützt, daß die Einwirkung von Zusatzelementen, deren Mengen größer als 1% sind, gleichbleibend sei. Die Auswertung der Spektren und der daraus zusammengestellten Tabelle zeigt jedoch, daß diese Annahme bei den hier vorliegenden Kombinationen der Elemente nicht zutrifft und demnach nicht verallgemeinert werden kann. Ferner geht aus diesen Ergebnissen hervor, daß die Proben, die zum Vergleich herangezogen werden sollen, ebenfalls im Bogen verdampft werden müssen, daß ferner diejenigen Mengen Fe, Si, Mg vorhanden sein müssen, welche der durchschnittlichen Zusammensetzung der Mineralien entsprechen. Diese beträgt jedoch: 12% Fe_2O_3; 38% MgO; 50% SiO_2. Diese Mischung wurde daher als Grundsubstanz gewählt; ihr wurden die jeweilig zu bestimmenden Elemente in abgestuften Prozentgehalten zugesetzt.

Als beste Linien für diese Elementkombinationen ergaben sich folgende:

Mn

Unterste Meßgrenze etwa 0,001%	
2576,1	bei 0,001% noch vorhanden
2593,7	„ 1,0 % „ „
2605,7	„ 0,01 % „ „
2933,1	„ 1,0 % „ „
4030,8	„ 0,001% „ „

Ni

Unterste Meßgrenze etwa 0,01%	
3012,0	bei 0,01% noch vorhanden
3054,3	„ 0,01% „ „
3057,8	„ 0,01% „ „
3414,8	„ 0,01% „ „
3433,6	„ 0,01% schwach „

Co

Unterste Meßgrenze etwa 0,001%	
3044,0	bei 0,1 % noch vorhanden
3388,2	„ 0,1 % „ „
3390,4	„ 0,1 % „ „
3395,4	„ 0,1 % „ „
3405,1	„ 0,01 % „ „ Fe stört
3453,5	„ 0,001% schwach „

Ti

Unterste Meßgrenze etwa 0,01%	
3349,4	bei 0,01% noch vorhanden
3361,2	„ 0,01% „ „
3372,8	„ 0,01% „ „

Cr

Unterste Meßgrenze etwa 0,001%	
2663,4	bei 0,1 % noch vorhanden
2835,6	„ 0,001% „ „
4254,3	„ 0,01 % „ „
4289,7	„ 0,01 % „ „

Ba

Unterste Meßgrenze etwa 0,01%	
2304,2	bei 1,0 % noch vorhanden
2335,2	„ 1.0 % „ „
4554,0	„ 0,1 % auch in C
4943,1	„ 0,1 % noch vorhanden
5353,5	„ 0,01% „ „

Na

Unterste Meßgrenze etwa 0,1%	
3302,3	bei 0,1% noch vorhanden

Sr

Unterste Meßgrenze etwa 0,001%	
4077,7	bei 0,001% schwach vorhanden
4607,3	„ 0,01 % vorhanden.

Die Auswertung der Spektren der Mineralien auf Grund dieser Feststellungen gibt folgende Zusammenstellung wieder:

	Picotit		Olivin		Augit	Hyperst.	Diopsid		Biotit		Basalt	
	Dr[1]) %	Fb[2]) %	Dr %	Fb %	Dr %	Fb %	Dr %	Fb %	Dr %	Fb %	Dr %	Fb %
Ni	>0,5	>0,5	0,1	<0,1	0,1	0,1	0,5	0,1	0,5	0,5	0,1	0,01
Co	<0,1	<0,1	?	?	<0,1	<0,1	0,1	<0,1	0,1	0,1	<0,1	<0,1
Mn	?	?	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	≪0,1	≪0,1
Cr	0,5	0,5	0,01	<0,01	>0,1	>0,1	0,5	>0,1	0,1	0,1	<0,1	0,01
Ti	0,5	0,1	—	—	0,5	<0,5	?+	?	>0,5	>0,5	>0,5	>0,5
V	>0,01	>0,01	—	—	—	—	0,01	?	<0,1	?	0,01	0,01
Na	—	—	—	—	—	—	0,1	0,5	0,1	0,5	1,0	1,0
Sr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,1	0,1
Ba	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,1	0,1

Da es sehr schwer ist, den elektrischen Lichtbogen bei allen Aufnahmen, insbesondere aber bei den zu vergleichenden Proben, stets unter den gleichen Bedingungen zu brennen, ist diese Methode mit einem großen Nachteil behaftet. Es kommt sehr oft vor, daß der Bogen plötzlich abreißt und wieder neu gezündet werden muß. Natürlich kann eine Aufnahme, die unter solchen Bedingungen erhalten worden ist, nicht zum Vergleich herangezogen werden. Ich habe nun versucht, eine Methode zu finden, die diese Nachteile nicht besitzt. Walter und Werner Gerlach schreiben in ihrem Buch: „Die chemische Emissions-Spektralanalyse" II. Teil (1933): „Für die Analyse schwer schmelzbarer Mineralien ist der Lichtbogen heute immer noch die beste Entladungsform. Man muß allerdings auf die Nachweismöglichkeit einer ganzen Reihe von Elementen verzichten, welche durch keine Reinigungsmethode restlos aus den Kohlen zu entfernen sind (Si, Mg, Ca, Cu, B, Fe, Ti), wenigstens, wenn nach geringen Mengen von ihnen zu suchen ist." Jedoch weisen die Verfasser an anderer Stelle darauf hin, daß die Mineralanalyse gelegentlich besondere Maßnahmen bei der Lichtanregung verlange, weil man es mit Nichtleitern von häufig sehr hohem Schmelzpunkt zu tun habe. Eine beste oder rationellste Methode könne man nicht angeben; viele Wege führten zum gleichen Ziel, manche Aufgaben verlangten wieder ganz besondere Maßnahmen.

Im Freiburger mineralogischen Institut wird von Moritz und Cissarz neben der Bogenerregung auch die Funkenentladung benutzt. Die Mineralien werden vor der Spektralanalyse im Nickeltiegel mit Natriumcarbonat und etwaigem Zusatz von Natriumperoxyd aufgeschlossen; der Aufschluß wird in Salzsäure gelöst und die Kieselsäure abgeschieden.

[1]) Fundstätte Dreiser Weiher. — [2]) Fundstätte Finkenberg.

Die Spektralanalyse selbst erfolgt mit dem Lösungsfunken unter Verwendung einer großen Flüssigkeitselektrode. Nur wenn sehr wenig Flüssigkeit vorhanden ist, wenden sie Kohleelektroden an. Schneiderhöhn und Moritz haben auch des öfteren die Kohleelektroden wegen ihrer Unreinheit durch Metallelektroden ersetzt. A. Schleicher[1]) führt die Trennung der unbekannten Elemente von den störenden durch eine Elektrolyse durch, und diese Methode ist auch nach der Ansicht von Gerlach besser als die chemische Trennung, da bei ihr immer die Gefahr besteht, daß an den sich bildenden Niederschlägen Ionen adsorbiert werden können. Da sich bei den vorliegenden Mineralien sowohl bei einer chemischen als auch bei einer elektrolytischen Trennung die Ausfällung der Kieselsäure nicht vermeiden läßt, habe ich die erstere auf ihre Brauchbarkeit in den vorliegenden Fällen hin untersucht. Bei den nun folgenden Untersuchungen habe ich mich auf die spektralanalytische Feststellung der Zusatzelemente des Olivins beschränkt.

Ich löste gleiche Mengen Olivin der beiden Fundstätten in Salzsäure, schied die Kieselsäure sorgfältig ab, fällte die Elemente der Eisengruppe mit Ammoniak, löste den Rückstand in Weinsäure und schied das Eisen aus dieser Lösung mit Ammoniumsulfid aus. Die Lösung wurde sodann auf eine bestimmte geringe Menge eingedampft. Dieses Trennungsverfahren gibt auch Löwe an. Es hat den Vorteil, daß nur Eisen ausgeschieden wird, den Nachteil, daß es sehr zeitraubend ist und äußerst sauberes Arbeiten erfordert. Anschließend löste ich wieder die gleichen Mengen Olivin in Salzsäure, schied die Kieselsäure ab, oxydierte die Lösungen mit Salpetersäure und erhitzte zum Sieden, bis die überschüssige Salpetersäure entfernt war. Das entstandene Ferrichlorid wurde mit Äther mehrmals ausgeschüttelt und mittels einer Absaugpipette von der Restlösung getrennt. Diese Methode geben Fresenius und Treadwell in ihren Lehrbüchern der analytischen Chemie an. Es ist auf diese Weise möglich, das Eisen von den Elementen Al, Cr, Mn, Ni, U, Cu und V, vollständig und von Ti, Zn, Ca, Mg, K und Na unvollständig zu trennen. Hieraus ist zu ersehen, daß diese Art der Trennung für den Olivin sehr geeignet ist, weil die Elemente, welche durch diese Methode vom Eisen isoliert werden, im Olivin nachgewiesen worden sind und so erfaßt werden können. Auch diese Lösungen wurden auf die gleichen Volumina eingedampft. Eine Funkenaufnahme der Spektren dieser Lösungen ergab, daß beide Verfahren hinsichtlich der Entfernung des Eisens gleichwertig sind. In meinen weiteren Untersuchungen gab ich letzterem den Vorzug, da es leichter und schneller durchzuführen ist. Ein Vergleich der Spektren der Olivinlösungen, welche noch Eisen enthielten, mit solchen, aus denen das Eisen nach dem Ätherverfahren entfernt war, zeigte, daß in den

[1]) Ztschrft. f. Elektrochem. **30**, 2 (1933); vergl. diese Ztschrft. **96**, 208 (1934).

letzteren folgende Nickellinien äußerst schwacher Intensität nachgewiesen werden konnten:

Ni: 3002,5; 3003,6; 3012,0; 3057,9; 3058,9; 3380,6; 3414,8; 3446,3 Å.

Das ist ein Beweis dafür, daß die Anwesenheit des Eisens diese Linien in ihrer Intensität so abschwächt, daß diese die Platte nicht mehr zu schwärzen vermögen, oder daß sie überhaupt nicht mehr zur Emission gelangen. Die an sich schwache Intensität der Nickellinien und damit ihr sicherer quantitativer Nachweis konnte durch folgende Maßnahmen erhöht werden:

1. Erhöhung der Stromstärke,
2. Erhöhung der Konzentration der Lösungen,
3. Verlängerung der Emissionsdauer,
4. Entfernung der noch störenden Elemente, also hier des Magnesiums.

Um diese Frage zu klären, wurde von den bei den Bogenaufnahmen benutzten Vergleichssubstanzen je 1 *g* in Salzsäure gelöst; die Lösungen wurden durch das Ätherverfahren vom Eisen befreit und auf ein bestimmtes Volumen eingedampft. Auf die gleiche Weise wurde je 1 *g* der beiden Olivine behandelt. Folgende Lösungen wurden sodann spektrographiert und ihre Spektren verglichen:

0,1 % Ni + Grundsubstanz ohne Eisen
0,01% Ni + „ „ „
0,1 % Co + „ „ „
0,01% Co + „ „ „
0,1 % Cr + „ „ „
0,01% Cr + „ „ „
0,1 % Mn + „ „ „
0,01% Mn + „ „ „
Olivin Dreis.
Olivin Finkenberg.

Die Belichtungszeit betrug 2 Minuten, die Stromstärke 4 Ampère. Unter diesen Bedingungen konnte selbst nicht 0,1% dieser Elemente nachgewiesen werden. Eine Erhöhung der Stromstärke ergab Spektren mit stark verschleiertem Untergrund, welche zu Vergleichen nicht benutzt werden konnten. Eine Verdoppelung der Belichtungszeit erforderte Nachfüllen der Elektroden mit den zu untersuchenden Flüssigkeiten, eine Methode, welche wegen damit verbundenen Konzentrationsänderungen nicht zu einem Erfolg führen kann. Die Elemente Co, Mn, Cr ließen sich jetzt wohl nachweisen, Nickellinien traten jedoch nicht auf. Ein chemischer Nachweis des Nickels mit Dimethylglyoxim verlief hingegen positiv. Eine Erhöhung der Konzentration ließ sich nicht mehr durchführen, weil alsdann $MgCl_2$ ausfiel. Auch eine Benutzung von Kupferschälchen von 5 *cm* Durchmesser und 2 *mm* Tiefe als Elektroden hatte keinen Erfolg. Die Auswertung der Spektren ergab, daß außer

Kupfer und Magnesium keine anderen Elemente nachweisbar waren. So blieb als letzte Möglichkeit, diese Lösungen spektrographisch zu analysieren, nur noch die Ausfällung des Magnesiums.

Ich löste je 0,3 *g* Olivin der beiden Fundstätten wie üblich in Salzsäure, schied die Kieselsäure ab, entfernte das Eisen durch Äther, gab Ammoniumchlorid und Ammoniak zu den Lösungen und fällte mit Ammoniumsulfid die Metalle der Eisengruppe aus. Dieser Niederschlag wurde in Königswasser gelöst; die Lösung wurde auf ein bestimmtes Volumen eingedampft; die Spektren dieser Lösungen wurden mit denen folgender Vergleichslösungen verglichen: 0,1 % Ni + 0,1 % Co + 0,1 % Mn + 0,1 % Cr
0,01 % Ni + 0,01 % Co + 0,01 % Mn + 0,01 % Cr
0,001% Ni + 0,001% Co + 0,001% Mn + 0,001% Cr

Die Auswertung dieser Aufnahmen ergab nachstehende Analyse der Olivine der beiden Fundstätten:

	Dreis	Finkenberg
Ni	>0,1	>0,1
Co	≪0,1 >0,01	≪0,1 >0,01
Mn	<0,1	0.1
Cr	≪0,01 >0,001	?

Die angestellten Versuche haben gezeigt, daß bei den zur Untersuchung gelangten Mineralien eine quantitative Spektralanalyse nur dann erfolgreich ist, wenn die Elemente der Grundsubstanz beseitigt werden. Eine qualitative Spektralanalyse ist nur in beschränktem Umfange möglich, weil die Dispersion des benutzten Spektrographen nicht ausreichend groß ist. Daher ist zu einer qualitativen Analyse unbedingt erforderlich, Vergleichsspektren der vermutlich in der Substanz enthaltenen reinen Elemente unter die Spektren der Mineralien aufzunehmen. Dann allerdings liefert diese Untersuchungsmethode Ergebnisse, die nur sehr schwer auf rein chemischem Wege zu erhalten sind.

Diese Arbeiten wurden auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. H. Konen und Herrn Professor Dr. Chudoba Bonn im Laboratorium der Rasselsteiner Eisenwerksgesellschaft A.G. ausgeführt. Ich fühle mich verpflichtet, den genannten Herren für die Stellung der Themen und viele Anregungen, die sie mir im Verlaufe der Arbeit gaben, herzlichst zu danken. Auch dem Direktorium der Rasselsteiner Eisenwerksgesellschaft A.G. Neuwied, Herrn Direktor Dipl.-Ing. H. Främbs und Herrn Direktor Neitzert sei für die freundlichst gestattete Benutzung der Einrichtungen der Rasselsteiner Versuchsanstalt gedankt. Zu ganz besonderem Dank bin ich dem Leiter der Versuchsanstalt Rasselstein, Herrn Dr. W. Fackert, verpflichtet, der mir in großzügigster Weise seine Unterstützung angedeihen ließ.

Zur Bestimmung kleiner Mengen Germanium.

Von

N. S. Poluektof[1]).

Analytisches Laboratorium des Ukrainischen Chemisch-wissenschaftlichen Forschungsinstituts, Odessa.

[Eingegangen am 3. Januar 1936.]

Zur Bestimmung in Erzen, Mineralien, Abfällen der Zinkindustrie usw. wird das Germanium im allgemeinen durch Destillation aus der salzsauren Lösung der Substanz abgetrennt und im Destillat mit Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt[2]). Das gefällte Sulfid wird durch Behandlung mit Salpetersäure in saurer oder durch Wasserstoffsuperoxyd in ammoniakalischer Lösung[3]) in das Oxyd übergeführt und als solches gewogen. Ich versuchte, zur Bestimmung kleiner Mengen die dazu geeignet erscheinenden volumetrischen und colorimetrischen Methoden anzuwenden.

Volumetrische Bestimmung des Germaniums.

A. Tchakirian[4]) hat nachgewiesen, daß das GermaniumIV-oxyd mit mehrwertigen Alkoholen wie Glycerin, Mannit und Glucose einbasische komplexe Säuren bildet, die man mit Lauge gegen Phenolphthalein titrieren kann. Diese Methode versuchte ich zur Bestimmung kleiner Mengen anzuwenden, indem ich zu verschiedenen Versuchen je 10 *ccm* einer Natriumgermanatlösung die 1—50 *mg* enthielten, mit einigen Tropfen Schwefelsäure schwach ansäuerte, dann zur Entfernung der Kohlensäure 5—10 Minuten kochte, in geschlossenen Kolben abkühlte (durch den Stopfen wurde ein Natronkalkrohr gesteckt), dann je einen Tropfen p-Nitrophenol- und Phenolphthalein-Lösung zugab und mit 0,1 n-Lauge bis zur Gelbfärbung titrierte. Nach der Neutralisation der freien Säure gab ich 0,5—0,7 *g* Mannit zu und titrierte weiter mit 0,1 n-Lauge bis zur Rosafärbung. Nach nochmaliger Zugabe von Mannit wurde dann wieder titriert. Zur Titration benutzte ich Mikrobüretten mit Teilung in 0,05 *ccm*. Die verbrauchte Anzahl *ccm* 0,1 n-Lauge, multipliziert mit 7,26, ergab den Gehalt an Germanium in *mg*. Zur Erzielung genauer Resultate muß ein Blindversuch mit allen Reagenzien ausgeführt werden, der in Abzug zu bringen ist. Die Kontrollanalysen ergaben die in Tabelle I (S. 24) angegebenen Werte.

---

[1]) Aus dem Russischen übersetzt von W. Dehio. — [2]) W. R. Schoeller und A. R. Powell, The Analysis of Minerals and Ores of the rarer Elements, S. 112 (1919). H. Lundin, vergl. diese Ztschrft. **98**, 209 (1934). — [3]) E. B. Johnson und L. M. Dennis, vergl. diese Ztschrft. **98**, 209 (1934). — [4]) Compt. rend. **187**, 229 (1928).

Tabelle I.

Nr.	Germanium angewendet *mg*	0,1 n-Lauge Faktor = 0,9735 *ccm*	Germanium gefunden *mg*	Unterschied *mg*
1	49,25	6,95	49,26	+ 0,01
2	24,50	3,39	24,60	+ 0,10
3	14,95	2,12	14,98	+ 0,03
4	9,80	1,38	9,75	— 0,05
5	4,30	0,70	4,25	— 0,05
6	2,45	0,33	2,33	— 0,12
7	0,98	0,13	0,92	— 0,06

Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, erhält man so bei Mengen von mehr als 1 *mg* befriedigende Resultate. Fällt man das Germanium als Sulfid, so muß man letzteres abfiltrieren, mit Alkohol, der mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, auswaschen, dann mit Lauge und Wasserstoffsuperoxyd behandeln und die erhaltene Lösung zur Entfernung des Superoxydüberschusses kochen, abkühlen lassen und weiter wie oben behandeln.

Colorimetrische Bestimmung des Germaniums.

Die beschriebene volumetrische Methode erwies sich bei der Nachprüfung wohl zur Bestimmung von Mengen von 1—50 *mg* als geeignet, zur Bestimmung von Mengen unter einem *mg* erschien aber die Ausarbeitung einer colorimetrischen Methode wünschenswert. Auf die Möglichkeit einer solchen hat schon Ch. G. Grosscup[1]) hingewiesen, der sich dabei auf die Gelbfärbung der komplexen Germanomolybdänsäure $H_8[Ge(Mo_2O_7)_6] \cdot 28H_2O$ stützte. Die von mir ausgearbeitete Methode beruht auf der Tatsache, daß die Germanomolybdänsäure, im Vergleich mit der Molybdänsäure (MoO_3) selbst, leichter reduzierbar ist und daher durch Reduktionsmittel, wie Salze des zweiwertigen Eisens, die die Molybdänsäure nicht zu reduzieren vermögen, reduziert werden kann. Die Reduktion führt zur Bildung einer intensiven Färbung, dem sogenannten „Molybdänblau" aus dessen Intensität auf den Gehalt an Germanium geschlossen werden kann. Die Reaktion ist aber nicht spezifisch für Germanium, denn Phosphor- und Kieselsäure geben eine ebensolche Färbung.

Zur colorimetrischen Bestimmung stellt man sich zuerst ein Reagens her, welches Molybdänsäure und ein Ferrosalz enthält. Dazu verdünnt man in einem Meßkolben von 200 *ccm* 16 *ccm* Molybdänlösung (bestehend aus gleichen Raumteilen einer 15%igen Ammonmolybdatlösung und konz. Salpetersäure) auf etwa 100 *ccm*, fügt 8 *ccm* einer 5%igen Ferroammonium-

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **52**, 5154 (1930).

sulfatlösung sowie 40 *ccm* gesättigter Natriumacetatlösung zu und füllt zur Marke auf. Die einzelnen Lösungen kann man in innen paraffinierten Flaschen aufbewahren. Das so hergestellte Reagens besitzt einen grauen Schimmer, der jedoch beim Mischen mit Wasser oder der zu untersuchenden Lösung, wenn sie kein Germanium enthält, verschwindet. Ist Germanium vorhanden, so nimmt die Lösung je nach ihrem Germanium-Gehalt eine mehr oder weniger blaue Färbung an.

Zur Bestimmung des Germaniums in salzsauren Lösungen, die man bei der Destillation mit Salzsäure erhält, muß man das Germanium vorher unbedingt abscheiden, indem man es mit Schwefelwasserstoff ausfällt, nachdem man dem Destillat soviel konz. Salzsäure zugesetzt hat, daß dasselbe etwa einer 3—4 n-Salzsäure entspricht. Gleichzeitig fällt man ebenso das Germanium in der Standard-Vergleichslösung, die in 1 *ccm* 0,1 *mg* Ge enthalten soll, indem man 2 *ccm* derselben mit Salzsäure ebenso ansäuert und dann mit 4 n-Salzsäure auf das Volumen der zu untersuchenden Lösung auffüllt. Außerdem stellt man einen Blindversuch mit 4 n-Salzsäure an.

Die behandelten Lösungen läßt man 24 Stunden stehen und zentrifugiert sie am nächsten Tage. Man gießt die Flüssigkeit ab und löst den Niederschlag unter gelindem Erwärmen in 0,1 *ccm* 25%iger Kalilauge und 0,05 *ccm* Perhydrol. Dann spült man die Lösungen in Meßkolben von 50 *ccm* und fügt je 1 *ccm* 25%iger Natriumsulfitlösung hinzu, um das Perhydrol zu reduzieren, säuert mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure an, gibt 25 *ccm* des Reagenses zu, füllt zur Marke auf und colorimetriert alle 3 Lösungen.

Bei der Berechnung muß man berücksichtigen, daß sowohl aus den Reagenzien, die zum Lösen des Sulfids dienen, als auch aus den Glasgefäßen in alle 3 Lösungen geringe Mengen Kieselsäure gelangen können, die eine Verstärkung der Blaufärbung bewirken. Man muß daher zuerst den Blindversuch mit der Standardlösung vergleichen, um diesen Fehler zu korrigieren. Angenommen, die Farbe des Blindversuches entspräche x *mg* Ge. Dann entspricht die Farbe der Standardlösung einer Menge Germanium die A + x entsprechen würde; in den Gleichungen

$$\frac{A+x}{x} = \frac{h_1}{h} \quad \text{oder} \quad x = \frac{Ah}{h_1 - h}$$

würde h = die Schichthöhe der Standardlösung im Colorimeter und h_1 = die des Blindversuches bedeuten.

Nach Feststellung dieser Korrektur mit Hilfe des Blindversuches vergleicht man die zu untersuchende Lösung mit der Standardlösung und berechnet daraus den Gehalt unter Berücksichtigung der Korrektur (x) durch den Blindversuch.

Die Tabelle II gibt die Resultate, die bei den Versuchen nach Fällung des Germaniums aus 4 n-Salzsäure in der beschriebenen Weise erhalten wurden.

Tabelle II.

Nr.	Germanium angewendet *mg*	Germanium gefunden *mg*	Unterschied *mg*
1	0,018	0,020	+ 0,002
2	0,046	0,049	+ 0,003
3	0,092	0,091	— 0,001
4	0,138	0,125	— 0,013
5	0,184	0,192	+ 0,008
6	0,230	0,213	— 0,017

Zusammenfassung.

1. Die angewendete volumetrische Methode nach Tchakirian gestattet die Bestimmung von Germanium in Mengen von 1 *mg* an.

2. Zur Bestimmung von kleineren Mengen als 1 *mg* wird eine colorimetrische Methode gegeben.

Zum Schluß spreche ich Herrn Professor Dr. R. Berg-Königsberg meinen herzlichen Dank für die liebenswürdige Überlassung von Germaniumoxyd aus, wodurch mir die Ausführung der Arbeit ermöglicht wurde.

Mikro-Maßanalyse mittels Gewichtsbürette.

Von

L. Szebellédy und O. Clauder.

Mitteilung aus dem I. Chemischen Institut
der Kgl. Ung. Péter Pázmány-Universität zu Budapest.
(Direktor: Prof. publ. ord. Dr. T. Széki.)

[Eingegangen am 8. Januar 1936.]

In der Mikrochemie sind zahlreiche Titriereinrichtungen gebräuchlich. Bei der Anwendung dieser Apparate sind in der Praxis hauptsächlich zwei Nachteile festzustellen. Erstens fließt die Flüssigkeit bei den zum Messen der bei der Titration verbrauchten Meßflüssigkeit dienenden Einrichtungen durch kalibrierte Rohre sehr engen Durchmessers. Bei solchen Rohren macht der Nachlauf der abgelassenen Flüssigkeit verhältnismäßig viel aus. Es gibt zwar auch solche Apparate, die diesen Fehler auf sinnreiche Weise ausschalten, z. B. die Einrichtung, bei welcher der Raum der verbrauchten Flüssigkeit durch metallisches Quecksilber ausgefüllt wird und das Volumen der verbrauchten Meßflüssigkeit aus dem durch Wägung

festgestellten Gewichtsverlust des im Quecksilberbehälter verbliebenen Quecksilbers, unter Berücksichtigung der Dichte des Quecksilbers, berechnet werden kann. Aber auch diese Apparate sind, wie die anderen, mit dem Fehler behaftet, daß der am Ende des zu einer Capillare ausgezogenen Meßrohres ausfließende Tropfen viel größer ist, als die Flüssigkeitsmenge, mit der wir den Endpunkt der Titration treffen wollen. Es müssen also gegen Ende der Titration Bruchteile eines Tropfens in die zu untersuchende Flüssigkeit eingebracht werden. Dies ist aber einerseits eine unbequeme Operation, weil der Bruchteil eines Tropfens nur so vom Ende der Capillare abgenommen werden kann, daß das capillare Ende des Meßrohres an der inneren Wand des die zu untersuchende Flüssigkeit enthaltenden Gefäßes abgestreift und das Flüssigkeitsteilchen auf der Wand verschmiert wird, andererseits kann die Flüssigkeit bei Anwendung von Bruchteilen eines Tropfens nicht genügend genau dosiert werden. Auch muß noch erwähnt werden, daß bei mikro-maßanalytischen Messungen die durch die Temperatur verursachte Titeränderung der Meßflüssigkeit bei genauen Analysen ebenso in Betracht kommt, wie bei Maßanalysen in normalem Maßstab. Deshalb ist die Anwendung von Gewichtsbüretten auch bei Mikrotitrationen angezeigt.

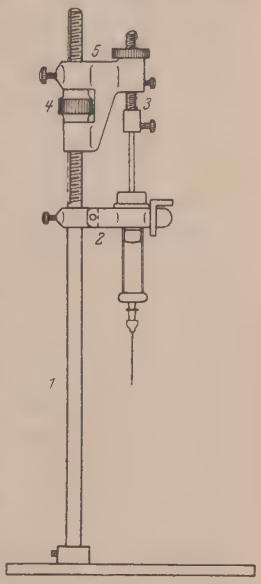


Abb. 1.

Den oben beschriebenen Schwierigkeiten der Mikrotitrationen möchten wir durch die Anwendung eines einfachen Apparates abhelfen, dessen Grundbestandteil die allgemein gebräuchliche ärztliche „Rekord"-Spritze bildet. In jüngster Zeit empfiehlt A. Krogh[1]) zur serienmäßigen genauen Abmessung von Flüssigkeitsvolumen an Stelle einer Pipette eine kalibrierte ärztliche Spritze. Wir benutzen schon seit 1932 mit ausgezeichnetem Erfolg die auf beistehender Abbildung abgebildete Titriereinrichtung: der Apparat selbst und die Art seiner Verwendung als Gewichtsbürette soll im folgenden eingehend beschrieben werden:

Der Mikrotitrierapparat (Abb. 1) besteht aus zwei Teilen, aus einer zu diesem Zweck umgestalteten „Rekord"-Spritze als Gewichtsbürette und einer Einrichtung, die die Spritze fixiert und den Kolben der Spritze zweckmäßig im Mikro- und Makromaßstab bewegt.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 7, 130 (1935).

Der wesentliche Bestandteil des Apparates ist eine ärztliche „Rekord"-Spritze mit einem Inhalt von 2 *ccm*. Die an dem mit 1 bezeichneten Stativ angebrachte Zange 2 dient zur Fixierung des Cylinders der Spritze. Auf der Spritze ist die im Handel mit Nr. 18 bezeichnete Nadel angebracht. Die am Griff des Kolbens der Spritze befindliche Scheibe haben wir abmontiert. Hierdurch wird die Verbindung des Kolbengriffes mit einer mit Mikrometerschraube versehenen Spindel ermöglicht. Die Fixierung geschieht durch eine Klemmschraube.

Die mit Mikrometerschraube versehene Spindel 3 ermöglicht es, durch feine Verschiebung des Kolbens kleinste Tropfen aus der Spitze der Spritzennadel[1]) auszupressen. Zur Auspressung größerer Flüssigkeitsmengen aus dem Cylinder der Spritze dient die auf dem Stativ angebrachte, mit 4 bezeichnete gröbere Mikrometerschraube, die durch den Arm 5 mit der Spindel der feinen Mikrometerschraube verbunden wird.

Der Apparat wird folgendermaßen angewendet:

Der Kolben der vollkommen trockenen Spritze wird gründlich eingefettet (zu diesem Zweck ist ein härteres, mit Wachs und Vaselin zubereitetes Hahnfett sehr geeignet). Dann wird die Meßflüssigkeit in die Spritze eingesaugt. Das Einsaugen soll langsam und vorsichtig vorgenommen werden, wobei man darauf achtet, daß die Flüssigkeit nicht auf die obere Seite des Kolbens gelangt. Sollte das doch geschehen, so nimmt man die obere Abschlußkapsel des Cylinders der Spritze ab und wischt mit einem Filtrierpapierstreifen die Wand des Glascylinders und den oberen Teil des Kolbens trocken. Danach fettet man den konischen Teil der unteren Fassung des Cylinders, der zur Anbringung der Nadel dient, dünn ein und setzt die Nadel auf. Nun wird aus der mit der Nadel nach oben gerichteten Pravazspritze die Luft mit Hilfe des Kolbens ausgepreßt und der Kolben auf das 0-Zeichen der auf der Wand des Cylinders sichtbaren groben Einteilung eingestellt. Sollte am Ende der Nadel der Spritze noch ein Tropfen hängen, so läßt man diesen noch herunterfallen und zieht dann den Kolben vorsichtig zurück, bis aus der Nadel die ganze Lösungsmenge in den Cylinder der Spritze zurückgesaugt wird und der obere Teil der in die Nadel eintretenden Luftblase am Boden der Spritze eben erscheint, ohne jedoch abzureißen und zum Kolben emporzusteigen. Durch das Einfetten des Kolbens und des Anschlusses der Spritzennadel,

[1]) Aus destilliertem Wasser fallen aus der Spitze der Nadel Nr. 15 Tropfen von 8,7 *mg*, aus der Spitze der Nadel Nr. 16 Tropfen von 7,6 *mg*, aus der Spitze der Nadel Nr. 18 Tropfen von 6,1 *mg*, aus der Spitze der Nadel Nr. 20 Tropfen von 5,9 *mg* nieder (Mittelwerte aus 50 Tropfen berechnet). Aus der Spitze der Nadel Nr. 18 fallen aus mit 1%igem Isobutylalkohol konservierter Natriumthiosulfatlösung Tropfen von 4,4 *mg* nieder. Mit Hilfe der feineren Mikrometerschraube können aus der Spitze der Spritzennadel kleinste Bruchteile eines Tropfens bis herunter zu einigen Zehntel Milligramm entnommen werden.

sowie durch das Zurücksaugen der Flüssigkeitssäule in den Cylinder wird ein durch das Verdampfen der Meßflüssigkeit verursachter Gewichtsverlust verhindert[1]). Die auf diese Art vorbereitete und mit Meßflüssigkeit gefüllte Spritze wird außen sorgfältig abgetrocknet und auf der analytischen Waage mit einer Genauigkeit von 0.2 *mg* gewogen. Hiernach wird die Spritze mit trockenen und sauberen Fingern in den Apparat eingesetzt. Zunächst wird der Cylinder fixiert, dann die Kolbenstange mit der Spindel der Mikrometerschraube verbunden. Der Apparat ist nun zur Titration fertig. Nach Beendigung der Titration wird die Spritze aus dem Stativ herausgenommen und die Flüssigkeit aus der Nadel durch Zurückziehen des Kolbens zurückgesaugt. Die durch neuerliche Wägung der Spritze bestimmte Gewichtsabnahme ergibt das Gewicht der verbrauchten Meßflüssigkeit. Geringe Mengen einer zu untersuchenden Lösung können auf die gleiche Art genau abgewogen werden.

Zur Bestätigung der Brauchbarkeit des Apparates teilen wir einige Versuchsergebnisse aus dem Gebiet der Jodometrie mit. Die Titrationen konnten nicht nur mit 0.002 n-, sondern auch mit 0.001 n- und sogar mit 0.0004 n-Thiosulfatlösungen mit sehr gutem Ergebnis ausgeführt werden. $KH(JO_3)_2$-Lösung entsprechender Konzentration wurde auf den Boden eines „rein weißen" Reagensglases von 10 *cm* Länge und einer lichten Weite von 10 *mm* eingewogen (1—2 *ccm* Gesamtvolumen), wobei darauf geachtet wurde, daß keine Flüssigkeitstropfen an die Wand des Reagensglases gelangten und dort haften blieben. Zum genauen Einwägen der Kaliumbijodatlösung wurde natürlich ebenso die „Rekord"-Spritze verwendet, wie später zum Titrieren des ausgeschiedenen Jods. Die $KH(JO_3)_2$-Lösung wurde vor dem Titrieren mit 0.002 n- und 0.001 n-Lösungen mit 0.1 *ccm*, vor dem Titrieren mit 0,0004 n-Lösung mit 0,05 *ccm* 10%iger Phosphorsäure angesäuert. Die Anwendung von Salzsäure, bezw. Schwefelsäure ist wegen etwa anwesender Verunreinigungen von freiem Chlor, Eisen, bezw. von schwefliger Säure, durch welche das Ergebnis der Jodometrie verfälscht werden könnte, nicht angezeigt. Phosphorsäure dagegen bindet die etwaigen Eisenspuren in Form eines unschädlichen Komplexes. Außerdem wird durch Zugabe von Phosphorsäure eine so günstige Acidität erreicht, daß das in die Lösung gegebene 0.01 *g* Kaliumjodid mit dem Jodat vollständig ausreagiert, die Lösung aber noch nicht so sauer wird, daß der Luftsauerstoff aus der freigemachten Jodwasserstoff-

[1]) Wenn die Spritze nicht durch Einfetten und durch Trocknen des über dem Kolben befindlichen Raumes vorbereitet wurde, betrug der Verdampfungsverlust bei einer mit Flüssigkeit vollgesaugten Spritze nach 30 Minuten 1.2 *mg*, auch wenn die Flüssigkeit aus der Nadel zurückgesaugt wurde. Wenn die Nadel mit Flüssigkeit gefüllt blieb, konnten wir nach 15 Minuten einen Gewichtsverlust von 3 *mg* feststellen. Bei vorschriftsmäßig vorbereiteter Spritze konnte dagegen nach 15 Minuten kein meßbarer Verlust festgestellt werden.

säure freies Jod abscheiden könnte. Um das Entweichen von Joddämpfen zu verhindern, wird das das Reaktionsgemisch enthaltende Rohr mit seinem Stöpsel verschlossen und 2 Minuten lang stehen gelassen. Während dieser Zeit wird die ganze Jodmenge ausgeschieden. Dann wurde das die Lösung enthaltende Rohr auf 2 Minuten in schmelzendes Eis gestellt, einerseits um durch Abkühlen das Verdampfen des Jods zu verhindern, andererseits um die Empfindlichkeit des die Endreaktion anzeigenden Jodstärke-Indikators zu steigern. Hiernach werden etwa 80% der in einem Vorversuch festgestellten Menge der notwendigen Titrierflüssigkeit in einem Strahl zu der zu untersuchenden Flüssigkeit gegeben. Diese Bedingung kann leicht eingehalten werden, da sich an der Cylinderwand der Spritze eine grobe Volumeinteilung befindet. Dann wird 1 Tropfen frisch bereitete Stärkelösung in die zu untersuchende Lösung gebracht, 2 Minuten lang wieder in schmelzendem Eis gekühlt und die Titration beendet.

Mit 3—4 Tropfen vor dem Ende der Reaktion — was an der Farbe der Jodstärke bemerkt werden kann — wird der Inhalt des die zu untersuchende Lösung enthaltenden, mit einem Stöpsel verschlossenen Rohres gründlich durchgeschüttelt. Hiernach wird bei Zuhilfenahme einer Farbenvergleichsflüssigkeit die Titration beendet. Als Farbenvergleichsflüssigkeit dient reines, in einem ebensolchen Reagensglas befindliches und mit 1 Tropfen Stärkelösung versetztes Wasser. Der Endpunkt der Titration kann dann mit der größten Genauigkeit getroffen werden, wenn am Ende der Titration nicht die Farbe der Flüssigkeit von oben, sondern die Farbe des Meniskus in dem auf weißer Grundlage seitlich geneigten Reagensglas beobachtet wird, welche vor dem letzten Tropfen vor dem Reaktionsende in 0,001 n-, bezw. noch verdünnteren Lösungen noch blaßbläulichrosa ist, wogegen zur selben Zeit, von oben gesehen, die Flüssigkeit bereits nahezu ganz farblos ist. Der Endpunkt der Reaktion wird durch das Verschwinden der Farbe des auf diese Weise beobachteten Meniskus, bezw. durch das Erscheinen einer der Meniskusfarbe der Vergleichsflüssigkeit entsprechenden Farbennuance angezeigt. Mit 0,001 n- bezw. 0,0004 n-Thiosulfatlösung können auf die geschilderte Art zufriedenstellende Ergebnisse nur bei Tageslicht erhalten werden. Zur Erreichung eines scharfen Umschlagpunktes ist eine entsprechend gute Stärkelösung sehr wichtig. Zur Prüfung der Stärkelösung wird 1 Tropfen davon mit 2 *ccm* destilliertem Wasser verdünnt und mit 0,05 *ccm* 10%iger Phosphorsäure angesäuert. Mit 1 Tropfen (5 *mg*) 0,0005 n-Jod-Jodkaliumlösung soll sie noch eine deutlich blaue und keine rosa- oder gelblich-rosa Farbe annehmen, da letzteres bei verdorbenen oder unrichtig hergestellten Stärkelösungen vorzukommen pflegt. Die bei unseren Versuchen angewendete Stärkelösung wurde aus Maranta-Stärke bereitet. Es wurde eine 2%ige Lösung verwendet. 1 *g* Maranta-Stärke, mit 10 *ccm* kaltem Wasser durchgeschüttelt, wurde in 40 *ccm* aufgekochtes Wasser geschüttet

und nach 3—4 Stunden abzentrifugiert. Die auf diese Art gewonnene Stärkelösung soll wasserklar sein und darf unter keinen Umständen opalisieren. Die frisch bereitete Lösung darf nur 2, höchstens 3 Tage lang benutzt werden. Die Ergebnisse der Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Einwage $KH(JO_3)_2$-Lösung	Verbraucht $Na_2S_2O_3$-Lösung	Menge J als $KH(JO_3)_2$ eingewogen	J gefunden	Δ	Δ %
0,01 n	0,01 n				
1,5900 *g*	1,5874 *g*	2,018 *mg*	2,015 *mg*	— 0,003 *mg*	— 0,16
1,5958 „	1,5961 „	2,025 „	2,026 „	+ 0,001 „	+ 0,02
1,6988 „	1,7012 „	2,156 „	2,159 „	+ 0,003 „	+ 0,15
0,002 n	0,002 n				
1,3319 *g*	1,3325 *g*	0,3381 *mg*	0,3383 *mg*	+ 0,0002 *mg*	+ 0,05
1,6534 „	1,6517 „	0,4197 „	0,4193 „	— 0,0004 „	— 0,10
1,6765 „	1,6775 „	0,4255 „	0,4258 „	+ 0,0003 „	+ 0,06
0,001 n	0,001 n				
1,3427 *g*	1,3425 *g*	0,17043 *mg*	0,17040 *mg*	— 0,03 *γ*	— 0,02
1,3919 „	1,3924 „	0,17667 „	0,17673 „	+ 0,06 „	+ 0,03
1,3989 „	1,3920 „	0,17756 „	0,17669 „	+ 0,13 „	— 0,49
1,4443 „	1,4481 „	0,18333 „	0,18379 „	+ 0,46 „	+ 0,25
1,4810 „	1,4843 „	0,18799 „	0,18840 „	+ 0,41 „	+ 0,22
0,0005 n	0,0005 n				
0,9935 *g*	0,9884 *g*	63,051 *γ*	62,727 *γ*	— 0,324 *γ*	— 0,52
0,9885 „	0,9905 „	62,736 „	62,860 „	+ 0,124 „	+ 0,20
1,0013 „	1,0013 „	63,546 „	63,547 „	+ 0,001 „	+ 0,002
0,9949 „	0,9953 „	63,141 „	63,169 „	+ 0,018 „	+ 0,04
0,9947 „	0,9982 „	63,127 „	63,351 „	+ 0,224 „	+ 0,36
0,9849 „	0,9840 „	62,506 „	62,453 „	— 0,053 „	— 0,08
0,0004 n	0,0004 n				
1,0213 *g*	1,0242 *g*	51,852 *γ*	52,002 *γ*	+ 0,150 *γ*	+ 0,29
1,1261 „	1,1247 „	57,174 „	57,101 „	— 0,073 „	— 0,12
0,9954 „	0,9938 „	50,538 „	50,458 „	— 0,080 „	— 0,16

Es sei noch bemerkt, daß kleinere Laboratorien, bei welchen die Beschaffung neuer Instrumente auf pekuniäre Schwierigkeiten stößt, die ärztliche „Rekord"-Spritze an Stelle der üblichen, in 0,01 *ccm* geteilten Volummikrobüretten auch in ihrer Originalform zweckmäßig verwenden können. Die Dosierung der Meßflüssigkeit wird zwar weniger bequem sein, kann aber mit einiger Übung erlernt werden.

Über die Diazotierungsgeschwindigkeit.

Von

Katharina Rostowzewa.

Aus den Arbeiten des Laboratoriums des K. Woroschilow-Instituts für Erforschung organischer Halbfabrikate und Farbstoffe.

[Eingegangen am 4. Januar 1936.]

Zum Zweck der Analyse technischer organischer Stoffe, z. B. eines Isomerengemisches, erweist es sich in einzelnen Fällen als notwendig, die Größe der Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit zu kennen.

Im folgenden weisen wir nach, daß in einem Einzelfall, z. B. bei aromatischen Aminen, sich die „relativen Konstanten" der Diazotierungsgeschwindigkeiten leichter und genauer bestimmen lassen. In einzelnen Fällen dürfte das von uns zur Prüfung der gefundenen Werte gewählte Verfahren auch über den quantitativen Bestand der Aminogemische Aufschluß geben.

a) Methode zur Bestimmung der Werte der „relativen Konstanten" der Diazotierungsgeschwindigkeit.

In ein 500 *ccm* fassendes Becherglas bringt man mit einer Pipette 20 *ccm* einer 0,1 m-Paratoluidinhydrochloridlösung (man löst 0,1 Mol. p-Toluidin in 20 *ccm* konz. Salzsäure, und verdünnt diese Lösung auf 1000 *ccm*) und 20 *ccm* einer 0,1 n-Benzidinlösung (man löst 0,05 Mol. Benzidin in 20 *ccm* konz. Salzsäure und verdünnt diese Lösung auf 1000 *ccm*), füllt 5 *ccm* chemisch reiner konz. Salzsäure und 30 *ccm* Wasser nach und gibt bei äußerer Abkühlung der Lösung auf $+ 5^0$ C unter 2—3 minutenlangem Umrühren mit einem Glasstäbchen aus einer Bürette 20 *ccm* einer 0,1 n-Natriumnitritlösung hinzu. Nach 10—15 Minuten werden der Mischung 20 *ccm* einer 20%igen Natriumsulfatlösung zugesetzt. Das Benzidinsulfat wird auf einen Büchnertrichter abfiltriert, sorgfältig mit einer Natriumsulfatlösung bis zu neutraler Reaktion der Waschflüssigkeit ausgewaschen, in ein Becherglas gebracht und, suspendiert bei einer Temperatur von 50^0 C, mit einer 0,1 n-Natronlauge mit Phenolphthalein als Indikator titriert [Siehe die Methode von F. Raschig[1])].

Verbrauch an 0,1 n-Natronlauge = 3,20 *ccm*. Es gilt folgende Gleichung:

$$(N) - \frac{(N) \cdot K\,(B)}{K\,(B) + K_1\,(T)} = A \quad \ldots\ldots\ldots\ldots (1),$$

wobei bezeichnen

(N) die Menge 0,1 n-Natriumnitritlösung in *ccm*,

(B) die Menge 0,1 n-Benzidinhydrochloridlösung in *ccm*,

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **16**, 617 und 818 (1903); vergl. diese Ztschrft. **43**, 113 (1904).

(T) die Menge 0,1 n-Paratoluidinlösung in *ccm*,

(A) die Menge 0,1 n-Natronlauge in *ccm*,

K und K_1 die Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit Benzidin $+ HNO_2$ und Toluidin $+ HNO_2$.

Teilen wir Zähler und Nenner des Bruches durch den Wert K und setzen die in diesem Falle bekannten Größen ein, so erhalten wir:

$$20 - \frac{20 \,.\, 20}{20 + \frac{K_1}{K} \,.\, 20} = 3{,}20$$

woraus zu folgen ist, daß für p-Toluidin

$$\frac{K_1}{K} = 0{,}19050.$$

In der angegebenen Weise wurden die „relativen Konstanten" der Diazotierungsgeschwindigkeit einer Reihe von Aminen ermittelt bei einer Temperatur von $+ 5^0$ C.

Die Ergebnisse sind in Tab. I zusammengestellt.

Tabelle I.

Nr.	Bezeichnung des Amins	Wert von $\frac{K_1}{K}$	Nr.	Bezeichnung des Amins	Wert von $\frac{K_1}{K}$
1	$C_6H_5NH_2$	0,26560	9	$C_6H_4COOHNH_1$ (m)	1,15400
2	$C_6H_4CH_3NH_2$ (o)	0,37690	10	$C_6H_4COOHNH_2$ (p)	10,13000
3	$C_6H_4CH_3NH_2$ (m)	0,29305	11	$C_6H_4NH_2NO_2$ (o)	4,92900
4	$C_6H_4CH_3NH_2$ (p)	0,19050	12	$C_6H_4NH_2NO_2$ (m)	4,33700
5	$C_6H_4OHNH_2$ (o)	0,66900	13	$C_6H_4NH_2NO_2$ (p)	18,18500
6	$C_6H_4OHNH_2$ (m)	0,43800	14	$C_6H_4NH_2SO_3H$ (p)	3,55960
7	$C_6H_4OHNH_2$ (p)	0,22600	15	$C_6H_4NH_2SO_3H$ (m)	1,19950
8	$C_6H_4COOHNH_2$ (o)	5,70900			

Um zu prüfen, mit welcher Genauigkeit diese Zahlen die Werte der relativen Diazotierungsgeschwindigkeit kennzeichnen und die Beeinflussung dieser Werte durch einen Zusatz verschiedener Amine klarzulegen und die in dem Gemisch vor sich gehende Monodiazobenzidinbildung zu belegen, führten wir 35 Versuche aus, in denen wir Gemische bildeten aus zwei verschiedenen Aminen verschiedener Konzentration, aus drei Aminen verschiedener Konzentration und schließlich aus vier Aminen verschiedener Konzentration, wobei die gesamte Konzentration des Amingemisches stets denselben Wert hatte (es wurde mit 40 *ccm* einer 0,1 n-Aminolösung gearbeitet). Dann wurde jeder Mischung eine gewisse Menge von 0,1 n-Natriumnitritlösung zugesetzt.

Gleichzeitig berechneten wir unter Benutzung der oben angeführten

relativen Werte der Diazotierungskonstanten. die Menge des in jedem einzelnen Falle in der Reaktionsmasse zurückgebliebenen Benzidins.

In keinem einzigen Versuch ließ sich feststellen, daß der Verbrauch an 0.1 n-Natronlauge für Benzidinsulfat von dem berechneten Verbrauch um mehr als 0,15 *ccm* abwich.

Dann wurden unter Anwendung der Bestimmungstechnik der relativen Größe der Konstanten der Diazotierungsgeschwindigkeit die Analysen der Amingemische vorgenommen.

Die Analysenergebnisse sind in Tab. II zusammengefaßt.

Tabelle II.

Nr.	Bezeichnung der Gemische	Angewendet %	Gefunden %
1	$C_6H_4CH_3NH_2$ (o)	15,20	14,50
	$C_6H_4CH_3NH_2$ (p)	84,80	85,50
2	$C_6H_4CH_3NH_2$ (o)	49,50	47,05
	$C_6H_4CH_3NH_2$ (p)	50,50	52,95
3	$C_6H_4CH_3NH_2$ (o)	80,70	81,80
	$C_6H_4CH_3NH_2$ (p)	19,30	18,20
4	$C_6H_4NH_2NO_2$ (o)	74,50	74,90
	$C_6H_4NH_2NO_2$ (p)	25,50	25,10
5	$C_6H_4NH_2NO_2$ (p)	25,50	25,76
	$C_6H_4NH_2NO_2$ (m)	74,50	74,24
6	$C_6H_4NH_2NO_2$ (p)	74,50	73,88
	$C_6H_4NH_2NO_2$ (m)	25,50	26,12

Es wurden Versuche zur Analyse eines aus drei isomeren Körpern bestehenden Gemisches vorgenommen.

Bei der Durchführung dieser Analysen mußten bei Anwesenheit von Benzidin zwei Titrierungen mit einer ungenügenden Nitritmenge ausgeführt werden, und zwar die eine unter den oben beschriebenen Versuchsbedingungen, die andere dagegen in Gegenwart von KBr. In letzterem Falle wichen die relativen Diazotierungskonstanten stark von den in Tab. I (S. 33) angeführten Werten ab.

Die relativen Diazotierungskonstanten bei Anwesenheit von KBr wurden vorausberechnet. Auch hier erwiesen Versuch und Berechnung, daß der Verbrauch an 0.1 n-Lauge für Benzidinsulfat in beiden Fällen gut übereinstimmte. Die beobachteten Abweichungen zwischen Berechnung und Versuch betrugen maximal 0.15 *ccm* 0.1 n-Lauge.

Durch eine einfache Betrachtung der Werte ließ sich jedoch nachweisen, daß bei der Analyse eines Gemisches dreier isomerer Amino-

körper bei der Titration mit Benzidinsulfat auftretende Abweichungen von nur 0,10—0,15 *ccm* 0,1 n-Lauge das Analysenergebnis bereits beträchtlich entstellen.

Es wäre interessant, die Werte der relativen Konstanten der Diazotierungsgeschwindigkeit mit den Werten zu vergleichen, die sich aus den in der Literatur mitgeteilten Daten ergeben[1]).

U.S.S.R. Moskau.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von
H. Brückner.

Altern und Mitfällen. Den Einfluß des Alterns auf bei Raumtemperatur gefälltes Bleisulfat haben I. M. Kolthoff und C. Rosenblum[2]) untersucht. Beim Aufbewahren unter absolutem Äthylalkohol wird Bleisulfat in seiner Krystallform praktisch nicht verändert, langsam dagegen unter Methanol sowie unter 70%igem Äthylalkohol und schnell in wäßrigen Lösungen. Die Geschwindigkeit der dabei stattfindenden Umkrystallisation ist abhängig von der Löslichkeit des Bleisulfats in dem betreffenden Medium und fällt mit Abnahme der Löslichkeit ebenfalls ab.

Nach weiteren Untersuchungen der gleichen Verfasser[3]) wird die Geschwindigkeit der Umkrystallisation des Bleisulfats stark gehemmt, wenn auf der Oberfläche desselben Wollviolett adsorbiert worden ist. An der Luft aufbewahrtes Bleisulfat mit einem Wassergehalt von weniger als 0,6% wird ebenfalls selbst bei langem Stehen kaum verändert. Eine Umkrystallisation des Salzes tritt erst bei einem 0,85% übersteigenden Wassergehalt allmählich ein.

Für den Mechanismus von Fällungsvorgängen haben Z. Karaoglanov und B. Sagortschev[4]) im Verlauf umfangreicher Arbeiten nunmehr über die Vorgänge beim Fällen von Barium-, Blei- oder Sulfat-Ionen als Bariumsulfat oder als Bleisulfat berichtet. Bei der Ausfällung von Bariumsulfat aus Nitratlösung enthält der Niederschlag stets mehr Barium als der Schwefelsäure entspricht. Der Überschuß an Barium ist am größten, wenn die Fällung in Gegenwart von freier Salpetersäure durchgeführt wird, ziemlich unabhängig davon, ob die Fällung rasch oder tropfenweise oder in Gegenwart von Salz-

[1]) A. Hantzsch und M. Schümann, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **32**, 1691 (1899); vergl. diese Ztschrft. **69**, 284 (1926). J. Böeseken, W. F. Brandma und H. A. J. Schoutissen, Proc. Roy. Acad. Sciences Amsterdam **23**, 249 (1922). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 597 (1935). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 607 (1935). — [4]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **221**, 369 (1935); vergl. auch diese Ztschrft. **109**, 118 (1935); daselbst weitere Literatur.

säure stattfindet. Der Überschuß an Barium wird geringer, wenn die Fällung bei hoher Temperatur oder aus verdünnteren Lösungen erfolgt, ferner nimmt er zum Teil mit der Zeit ab. Es wird daher angenommen, daß außer der Hauptreaktion sekundäre chemische Fällungsvorgänge vorliegen, die wahrscheinlich durch die hypothetische Formel

$$2\ BaNO_3^{\cdot} + SO_4'' = (BaNO_3)_2SO_4$$

dargestellt werden können. Nähere Begründungen für die Berechtigung dieser Annahme finden sich in der Originalarbeit.

Wenn die Fällung des Bariumsulfats aus Chloridlösung mit Schwefelsäure in Gegenwart von Phosphorsäure erfolgt, enthält der Niederschlag infolge der Sekundärreaktion

$$2\ BaH_2PO_4^{\cdot} + SO_4'' = (BaH_2PO_4)_2SO_4$$

Phosphorsäure, deren Menge in Gegenwart von Salpetersäure mehr abnimmt als bei Anwesenheit von Salzsäure. Die niedrigen analytischen Ergebnisse, die bei der Fällung von Bariumsulfat in Gegenwart von Kalium- oder Eisenchlorid erhalten werden, beruhen darauf, daß sich folgende sekundäre Vorgänge abspielen:

$$Ba^{\cdot\cdot} + 2\ KSO_4' = Ba(KSO_4)_2 \quad \text{und}$$

$$3\ Ba^{\cdot\cdot} + 2\ Fe(SO_4)_3''' = Ba_3[Fe(SO_4)_3]_2.$$

Bei der Ausfällung von Bleisulfat aus Nitratlösung mit Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur unter rascher oder langsamer Zugabe der Schwefelsäure ist der Überschuß des Bleies in den Niederschlägen gering. Wenn die Fällung bei hoher Temperatur oder in Gegenwart von freier Salpetersäure erfolgt, entspricht der Bleigehalt der Niederschläge der angewendeten Schwefelsäure.

In einer weiteren Mitteilung haben Z. Karaoglanov und B. Sagortschev[1]) die Reaktion zwischen Bariumnitrat und Schwefelsäure näher nachgeprüft, insbesondere wurden die Bedingungen für den Verlauf des sekundären Vorganges

$$2(BaNO_3)^{\cdot} + SO_4'' = (BaNO_3)_2SO_4$$

untersucht. Diese Bildung eines Bariumsulfatnitrats tritt in um so stärkerem Maße ein, je höher die Konzentration der Lösung an freier Salpetersäure ist, und zwar zuerst sehr schnell und daraufhin langsamer. Die Gegenwart von Chlor-Ionen hat keinen wesentlichen Einfluß auf den Verlauf des Fällungsvorganges. Zurückgedrängt wird die Sekundärreaktion bei Anwesenheit von steigenden Mengen Äthylalkohol.

Untersuchungen über die Fällung von Bariumsulfat in Gegenwart von Kaliumpermanganat durch Z. Karaoglanov[2]) ergaben folgendes:

Wenn Kaliumsulfat oder Schwefelsäure mit Bariumsalzlösung oder umgekehrt in Gegenwart von Kaliumpermanganat versetzt werden, so enthält das Bariumsulfat stets Kaliumpermanganat, das mit Wasser nicht ausgewaschen werden kann und dessen Menge unter den günstigsten Bedingungen etwa 20 Gew.-% oder 25 Mol.-% beträgt. Dieser Kaliumpermanganatgehalt ist um so größer, je langsamer und um so geringer,

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **223**, 217 (1935). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **222**, 249 (1935).

je rascher die Fällung durchgeführt wird. Er nimmt ferner mit steigender Permanganatkonzentration zu. Die Gegenwart von Kaliumchlorid, -nitrat oder Salpetersäure in der Fällungslösung bedingt eine Abnahme der Permanganatmenge im Bodenkörper, diese Menge verringert sich ferner, wenn die Fällung anstatt mit Bariumchlorid mit Bariumnitrat ausgeführt wird. Der Einbau des Kaliumpermanganats in das Krystallgitter des Bariumsulfats erfolgt bereits während seines Entstehungszustandes, so daß ein längeres Stehen des Niederschlages auf dessen Kaliumpermanganatgehalt ohne Einfluß ist. Im Gegensatz dazu werden die Adsorptionssysteme, die bei der Ausfällung von Bariumcarbonat, Strontiumcarbonat oder Aluminiumhydroxyd in Gegenwart von Kaliumpermanganat entstehen, durch Auswaschen mit Wasser vollständig von dem Permanganat befreit. H. Brückner.

Zum Nachweis geringer Mengen chemischer Bestandteile in Mineralien haben H. Rose und R. Böse[1]) ein Anreicherungsverfahren folgender Art mitgeteilt. Das untersuchte Mineral (Beryll) wurde in feingepulverter Form in einem einseitig geschlossenen Quarzglasrohr im Vakuum auf 1200° erhitzt. Dabei wurden in den kälteren Teilen des Rohres leidlich getrennte, ringförmige Beschläge, im wesentlichen von gediegenen Metallen und anderen flüchtigen Metallverbindungen, erhalten. Nach Zerschneiden des Quarzglasrohres zwischen den einzelnen Spiegeln wurden die ringförmigen Beschläge in Lösung gebracht und die Lösung wurde funkenspektrographisch untersucht. Hierbei ließen sich noch chemische Elemente nachweisen, deren Linien in dem Bogenspektrogramm des Mineralpulvers nicht festgestellt werden konnten. Beispielsweise ließen sich beim Erhitzen von 0,5 *g* eines sehr hellblauen Aquamarins aus Brasilien noch Eisen, Mangan, Kupfer, Titan, Silber, Gallium und Zink nachweisen.

Die beim Erhitzen des Mineralpulvers in Freiheit gesetzten gasförmigen Bestandteile durchströmten für ihre spektralanalytische Untersuchung ein Plückerrohr und wurden daraufhin zum größten Teil in einer mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage niedergeschlagen. Durch Wechsel des Kühlmittels ließ sich später ein Teil der verflüssigten Gase verdampfen, der weiteren spektralanalytischen Untersuchungen unterzogen wurde. H. Brückner.

Die Löslichkeit von Bariumhydroxyd in Natronlauge haben R. Scholder und R. Pätsch[2]) im Rahmen von Studien über das amphotere Verhalten von Metallhydroxyden untersucht. Sie wurde bestimmt bei 20° in 0—20 n-Lauge. Dabei zeigte sich zwischen der Laugenormalität 8 und 11,9 eine starke Löslichkeitserhöhung des Bariumoxyds infolge einer Bildung komplexer Hydroxoanionen. Ferner wurden bei den zugehörigen Bodenkörperuntersuchungen zwei bisher unbekannte Hydrate des Bariumoxyds, nämlich $BaO \cdot 5H_2O$ und $BaO \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$ aufgefunden. H. Brückner.

[1]) Naturwissenschaften **23**, 354 (1935). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **222**, 135 (1935).

Für die Bestimmung von Silber, Chromaten usw. in Gelatine oder Agar-Agar hat E. B. Hughes[1]) die Methode der Bildung Liesegangscher Ringe herangezogen. Die hierfür benötigte Reinheit der Gelatine wird durch direkte Elektrolyse eines 10%igen Gels mittels Kohleelektroden erzielt; es gelang so beispielsweise, den Chloridgehalt einer Gelatine auf 0,002 n herabzusetzen. Daraufhin wird ein 5%iges Gel durch Diffusion mit Silberchromat angereichert.

Silber. Bei einem Silbergehalt der Probe, der mindestens 1 *ccm* einer 0,05 n-Silberlösung entspricht, verfährt man wie folgt. 1—5 *g* Gelatine werden in 5 *ccm* 5 n-Salpetersäure kalt aufgelöst, die Lösung wird auf 50 *ccm* verdünnt. 20 *ccm* dieser Gelatinelösung werden nach Zugabe einiger Tropfen Äther mit 0,1—0,2 n-Ammoniumrhodanidlösung unter Verwendung von Eisenalaun als Indikator titriert. Die Gelatine wirkt hierbei nicht störend, ein größerer Überschuß an Chromat kann durch Zugabe einiger Tropfen einer gesättigten Natriumsulfitlösung unschädlich gemacht werden.

Chromat. Die Bestimmung des Chromats wird nach der von Allen[2]) für die Ermittlung des Chromgehaltes in Chromleder angegebenen Methode durchgeführt.

Spuren von Chromat bei Anwesenheit von überschüssigem Silbernitrat können nach B. S. Evans[3]) wie folgt bestimmt werden. Das Gel (5 *g*) wird durch Erhitzen mit 3 *ccm* konz. Schwefelsäure und tropfenweise Zugabe von 100 *ccm* Perhydrol oder von 60%iger Überchlorsäure zerstört; die klare Lösung wird auf 50 *ccm* verdünnt und das Chromat durch Zutropfen einer gesättigten Natriumsulfitlösung reduziert; die Silber-Ionen werden durch Salzsäure ausgefällt. Der Silberchloridniederschlag wird durch Zentrifugieren oder Filtrieren abgetrennt. Das Filtrat einschließlich des Waschwassers wird auf ein Volumen von 10 *ccm* eingedampft, zu der Lösung werden 3 *ccm* konz. Schwefelsäure zugegeben und die Lösung wird bis zum Auftreten von weißen Dämpfen erhitzt. Nunmehr läßt man einige Tropfen Perhydrol zutropfen, erhitzt wiederum bis zur Abspaltung weißer Dämpfe, läßt abkühlen und verdünnt auf 50—100 *ccm*. Ein aliquoter Teil dieser Lösung, der nicht mehr als 0,05 *mg* Chrom als Kaliumbichromat enthalten soll, wird daraufhin colorimetrisch mit Diphenylcarbazid bestimmt.

Spuren von Silber werden aus der Lösung mit Diphenylthiocarbazon (Dithizon) extrahiert und nachfolgend nach der Methode von E. E. Jelley[4]) colorimetrisch bestimmt. H. Brückner.

Bestimmungen der Wärmeleitfähigkeit von Emaille sind erstmalig von W. Dawihl[5]) durchgeführt worden. Ihre Kenntnis ist bei der Konstruktion technischer Apparate zur Berechnung des Wärmeflusses unbedingt notwendig. Die Durchführung der Bestimmungen erfolgte

[1]) Analyst **60**, 309 (1935). — [2]) Allens Commercial Organic Analysis, 5. Aufl., S. 346. — [3]) Analyst **46**, 38, 285 (1921); vergl. diese Ztschrft. **63**, 353 (1923); **92**, 296 (1933). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **92**, 277 (1933). — [5]) Chem. Fabrik **8**, 327 (1935).

nach der üblichen Methode für die Ermittlung von Wärmeleitzahlen, so daß auf diese nicht näher eingegangen zu werden braucht.

Zusammenfassend ergab sich hierbei, daß die Wärmeleitfähigkeit von Emaille in erster Linie durch deren Gehalt an Hohlräumen und erst in zweiter Linie durch die chemische Zusammensetzung bestimmt wird. Dieser Gehalt an inneren Hohlräumen wird durch die Herstellungsbedingungen sehr stark beeinflußt und kann bei einer Emaille gleicher Zusammensetzung, aber verschiedener Herstellungsposten erheblich verschieden sein. Damit wird eine Aufstellung von Faktoren, mit deren Hilfe die Wärmeleitfähigkeit beliebiger Emaillen aus ihrer chemischen Zusammensetzung berechnet werden kann, hinfällig. Als Mittelwert aus einer größeren Zahl von Untersuchungen unter verschiedenen Aufbrennbedingungen kann für Geschirremaille durchschnittlich mit einer Wärmeleitfähigkeitszahl von 0,0027 bei 40° gerechnet werden. Die sehr geringe Wärmeleitfähigkeit der als schaumig bezeichneten, unter Zusatz organischer Stoffe hergestellten Emaillen kann vor allem für solche Gegenstände herangezogen werden, bei denen ohne allzu hohe Ansprüche an die mechanische Festigkeit ein möglichst kleiner Wärmefluß erwünscht ist.

H. Brückner.

Für die Herstellung größerer Mengen der flüssigen Natrium-Kalium-Legierung hat J. F. Birmingham jun.[1]) eine Herstellungsvorschrift angegeben. Kaliumlegierungen mit 25—50% Natriumgehalt sind bei 15° noch flüssig, bei der üblichen Herstellungsart des Zusammenschmelzens der beiden Elemente unter Petroleum werden jedoch nur kleine, unansehnliche Teilchen verschiedenartiger Zusammensetzung erhalten. Silberhelle Kugeln bis zu 2 *cm* Durchmesser (etwa 30 *g* Gewicht) erhält man dagegen auf folgende Weise.

Zu 1 *g* der Legierung, die in einem 150 *ccm* fassenden Becherglas unter 75 *ccm* Benzol aufbewahrt wird, gibt man wenige *ccm* einer 10%igen Lösung von Äthylalkohol in Benzol zu, bis die Kugel zu schweben beginnt. Nunmehr wird die Kugel abwechselnd mit kleinen Stücken Natrium und Kalium versetzt, die sich in der Kugel auflösen, bis die gewünschte Größe erreicht ist. Die Legierung wird unter gereinigtem Petroleum, das weniger als 0,5% Äthylalkohol enthält, aufbewahrt, worauf sie über 6 Monate ihr silberglänzendes Aussehen behält.

H. Brückner.

Eine einfache Art der trockenen Quecksilberreinigung läßt sich nach T. Ziener[2]) auf folgendem Wege durchführen. Man saugt oder drückt einen Luftstrom durch auf 100—105° erwärmtes Quecksilber hindurch, worauf nach 5stündiger Oxydation ein für technische Zwecke brauchbares, nach 10 Stunden ein chemisch reines Produkt erhalten wird. Die Quecksilber enthaltende Abluft wird in einem Glasrohr gekühlt und in einem mit Jodkohle gefüllten Absorptionsturm gereinigt, so daß keine Gesundheitsstörungen auftreten können.

H. Brückner.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 53 (1935). — [2]) Glas u. Apparat **15**, 187 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 540 (1935).

Die übliche Capillarmethode für die Bestimmung der Schmelz- oder Zersetzungstemperatur organischer Stoffe gibt nach kritischen Untersuchungen von R. E. Steiger[1]) sehr genaue Werte. Wichtig ist hierbei jedoch, daß für den herausragenden Faden des Thermometers die Korrektur berücksichtigt wird und das Thermometer sich im thermischen Gleichgewichtszustand befindet. Bis 300° Schmelztemperatur hat sich Kaliumbisulfat-Schwefelsäure als Badflüssigkeit, von 300—450° ein Kupferblock als geeignet erwiesen. Die Nacheichung der Thermometer erfolgt mit Stoffen bekannten Siedepunktes, hervorgehoben hierfür wird Benzophenon mit dem Siedepunkt 305,90° (bei 760 *mm*, dT/dP je 10 *mm*: 0,63°).

H. Brückner.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

P. Haas. C. Mahr.

Anorganische Mikrochemie[2]). Quantitative Analyse. *Gewichtsanalyse.* Julius Meyer und K. Hoehne[3]) bestimmen einige Metalle in Komplexsalzen mikrogravimetrisch durch abwechselndes Behandeln der Salze mit Sauerstoff und Wasserstoff in der Hitze[4]) wodurch sie in Oxyd, bezw. Metall übergeführt werden. Apparatur: Ein Wasserstoff-Kippapparat einerseits, ein Kohlendioxyd-Kippapparat oder Sauerstoff-Behälter andererseits, mit einem Pregl'schen Hahn-Zweigstück verbunden; daran schließen Druckregler, Schlauch mit Pregl-Präzisionsquetschhahn, Blasenzähler mit konz. Schwefelsäure und auf Eisengestell liegendes Supremaxrohr (1 × 30 *cm*) mit 6 *cm* langer Netzrolle. Im Austrittsende des Rohrs steckt ein Gummistopfen mit Capillare. (Zeichnung im Original). Bestimmung: a) Kobalt: Man wägt einige *mg* Substanz in ein Porzellanschiffchen genau ein und schiebt es bis fast zur Rohrmitte, worauf 1—2 Blasen Sauerstoff/Sek. durchgeleitet werden. Dann wird die abseits vom Schiffchen liegende Netzrolle mit kleiner Flamme erwärmt und allmählich über das Schiffchen vorgeschoben. *α*) Komplexsalze mit mehreren NO_2-Gruppen im Kern (Verpuffungsgefahr) werden zweckmäßig zuerst im CO_2-Strom erhitzt. Ist die Substanz im Sauerstoff verbrannt, so glüht man darin noch 5—10 Min. mit voller Flamme, entfernt diese, verdrängt den Sauerstoff durch CO_2 und leitet bei voller Flamme 5—10 Min. Wasserstoff durch. Man läßt das Schiffchen im H_2-Strom erkalten, bringt es auf einem Kupferblock in einen H_2-gefüllten Behälter und wägt nach ½ Stunde. *β*) Bei manchen Komplexsalzen (insbesondere mit „en" als Neutralteil), die beim Glühen leicht kriechen, wird das Schiffchen im Rohr zunächst von oben erhitzt,

---

[1]) Bull. soc. chim. de France [5] **2**, 284 (1935). — [2]) Fortsetzung des Berichtes in Heft 7/8 des vorigen Bandes. Vergl. diese Ztschrft. **104**, 282 (1936). — [3]) Mikrochemie **16**, 187 (1935); siehe F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 180 (1930). A. Meixner und F. Kröcker, Mikrochemie **5**, 120 (1927). — [4]) Siehe Julius Meyer und H. Marx, Ztschrft. f. anorg. Chem. **219**, 152 (1934).

dann die Substanz wie unter *a*). Das Schiffchen wird mit Königswasser, Wasser und durch Glühen im H_2-Strom gereinigt, nach *a*) erkalten gelassen und gewogen. Es lassen sich 6—8 Bestimmungen an einem Tag ausführen (Zeittafel im Original). Fehler 0,1—0,2%. b) Nickelsalze werden wie oben zum Metall reduziert; dieses wird gewogen. *a*) Das Hexamminsalz wird zuerst einige Minuten im Luftstrom erhitzt, dann 10—20 Min. im O_2- und 15 Min. im H_2-Strom geglüht. Fehler 0,2—0,3%. — c) Eisenkomplexe werden sehr vorsichtig im Luftstrom mit sehr kleiner Flamme erhitzt, dann 10—15 Min. im O_2-Strom zu Fe_2O_3 verglüht. — d) Chrom[1]) wie Fe. — e) Vanadin wie c) und d). Wägung als V_2O_5. Höchstfehler 0,32%.

Versetzt man nach H. Wölbling und B. Steiger[2]) eine Palladiumsalzlösung in der Siedehitze mit einer alkoholischen Lösung von Rubeanwasserstoff[3]), so fallen nach etwa 12 Stunden rote Krystallnadeln aus. Nach kurzem Stehen wird die Fällung quantitativ im Mikro-Goochtiegel gesammelt, mit konzentrierter, dann mit verdünnter Salzsäure gewaschen, 3 Stunden bei 110° getrocknet und dann gewogen. — Pd-Bestimmung neben Ru: Man zentrifugiert den roten Niederschlag ab. Die überstehende Flüssigkeit zeigt nach Erwärmen Ru durch Blaufärbung an. Eigenschaften des Niederschlages siehe im Original. Zusammensetzung: $C_2S_2N_2H_2Pd$ + 1 Mol. Rubeanwasserstoff (30,9% Pd).

Zur Mikrobestimmung von Platin neben beigeselltem Chlor und Kalium nach H. D. K. Drew, H. J. Tress und G. H. Wyatt[4]) wird die Substanz durch Soda-Salpeterschmelze zerlegt, das freigewordene Platin gesammelt und gewogen. — Ausführung: Man schmelzt in einem eichelförmigen 1 *ccm*-Tiegel aus bayrischem Porzellan oder Platin eine dünne Schicht von Soda-Salpeter ($Na_2CO_3 : NaNO_3 = 2 : 1$) nieder, läßt erkalten, setzt 5—20 *mg* der im Achatmörser fein gepulverten Probe aus einem Wägeröhrchen[5]) zu, verrührt nach Zusatz von Soda-Salpeter mit einem Mikroglasstab und überschichtet mit Schmelzgemisch bis zu $^1/_3$ des Tiegels. Der bedeckte Tiegel wird auf einem dicken Pt-Blech mit einem Bunsenbrenner erhitzt, zuerst sehr gelinde, dann rund 20 Min. bei Rotglut, bis kein Gas mehr entweicht. Nach dem Abkühlen werden Deckel und Tiegel (Mündung nach unten) in etwa 10 *ccm* warmes Wasser in bedecktem 30 *ccm*-Becherglas auf dem Wasserbad gesondert ausgelaugt, mit Capillarwaschflasche abgespült und mittels Pt-Pinzette entfernt. Nach dem Auskühlen wird mit reiner konz. Salpetersäure angesäuert; sollten Pt-Teilchen am Tiegel haften, so kann man vor Entfernung des Tiegels ansäuern. Die völlig klare Flüssigkeit wird auf dem Wasserbad rund $^1/_2$ Stunde erwärmt, dann unter mäßigem Saugen mit der Pumpe direkt durch ein Preglfilter gegossen, das vorher mit etwa 3 *ccm* heißer konz. Salpetersäure[6]). Wasser und Alkohol gewaschen, $^1/_4$ Stunde bei 130° im Preglblock getrocknet und nach 20 Min. langem Abkühlen gewogen

[1]) Siehe F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl. S. 182 (1930). — [2]) Mikrochemie 15, 295 (1934). — [3]) Journ. of Chem. Soc. (London) 1934, S. 1787. — [4]) Vergl. diese Ztschrft. 98, 192 (1934). — [5]) F. Pregl, a. a. O., S. 109, 110. — [6]) Nicht mit rauchender!

worden ist[1]). Gründlich mit heißem Wasser waschen; dann waschen, trocknen, wägen, wie erwähnt. Man kann mehrere Niederschläge aufeinander filtrieren.

Iridium[2]). A) in einfachen anorganischen Komplexverbindungen, sowie in solchen mit organischen Gruppen und mit Alkalimetallen bestimmen Drew und Mitarbeiter (a. a. O.), wie folgt (Zeichnung im Original): Filtertiegel und innere Kapsel werden in einem gereinigten Wasserstoff-Strom in einem Hartglasverbrennungsrohr 15 Min. geglüht; vorher ist die Luft durch CO_2 verdrängt worden. Durch ein T-Stück im Stopfen des Rohres kann einerseits Luft oder CO_2, andererseits Wasserstoff eintreten. Die Gefäßchen läßt man im trockenen CO_2-Strom 10 Min. erkalten und wägt sie nach 5 Min. Stehens im Waagegehäuse. Die Kapsel wird aus dem Tiegel entfernt, außen abgestaubt und mit dem Filtertiegel gewogen. (Wenn Neubauertiegel, mit Schutzkappe.) Nun werden Kapsel und Filtertiegel mit der Substanz gewogen. Man bringt 2 Tropfen rückstandsfreier 10%iger Schwefelsäure in die Kapsel und schiebt das Ganze mittels eines Pt-Drahtgestells und eines Hakenglasstabes in das Rohr, erhitzt allmählich im Luftstrom auf Rotglut, läßt erkalten, bis der Tiegel nicht mehr glüht, verdrängt die Luft durch CO_2 und wägt nach Erkalten wie oben. Der Filtertiegel (ohne Schutzkappe) wird auf der Pregl-Saugvorrichtung[3]) mit rund 40 *ccm* warmen Wassers in feinem Strahl ausgewaschen, wobei das Iridium möglichst in der Kapsel bleiben soll. Dann wird der Tiegel (mit Kappe) abgewischt, wie oben im CO_2-Strom geglüht und wieder gewogen. Die Gewichtsabnahme ergab das Kaliumsulfat. Man erhitzt den Tiegel wieder im H_2-Strom, läßt in CO_2 erkalten und wägt wie oben: Ir.

B) Iridium als einziges Metall: Man erhitzt nur mit Schwefelsäure im Luftstrom, erhitzt nun im CO_2-, dann im H_2-Strom, läßt in CO_2 erkalten und wägt. Pt-Tiegel und Kapsel lassen sich durch ein Pt-Schiffchen ersetzen. (Tabellen im Original.) — Über Chlorbestimmungen neben Pt, bezw. Ir siehe weiter unten.

P. R. Rây und M. K. Bose[4]) haben ihre Makro-Zinkbestimmung mittels Chinaldinsäure[5]) auf Mikromaßstab gebracht: Eine Zinksalzprobe, entsprechend 0,1—1 *mg* Zn, wird in einen mit Emich-Filterstäbchen bei 125° getrockneten Mikrobecher eingewogen und in 1—1,5 *ccm* Wasser gelöst. Man säuert mit 1—2 Tröpfchen (0,02—0,04 *ccm*) Eisessig an, erhitzt 1 Min. auf dem kochenden Wasserbad und setzt der heißen Lösung tropfenweise 0,2—1 *ccm* Na-Chinaldinatlösung[6]) (+einem Überschuß von 0,2—0,25 *ccm*) unter häufigem Kreisen des Bechers zu, der noch 1 Min. auf dem Wasserbad erhitzt wird. Von der abgesetzten und durch Neigen gesammelten Fällung wird die Lösung durch das Filter-

[1]) Wird das Filter mit heißer Salpetersäure gewaschen und mehrere Tage liegen gelassen, so verlieren Glas und Asbest nach neuerlicher Säurewaschung an Gewicht. Man kann auch Pt- oder Porzellanmikro-Neubauertiegel verwenden, die nach Waschen mit heißer Salpetersäure gewichtskonstant bleiben. — [2]) Siehe W. Palmaer, Ztschrft. f. anorg. Chem. **16**, 320 (1895). — [3]) F. Pregl, a. a. O., S. 155. — [4]) Mikrochemie **17**, 11 (1935). — [5]) Diese Ztschrft. **95**, 400 (1934). — [6]) Entsprechend 1 *g* Chinaldinsäure/100 *ccm*.

stäbchen abgezogen: der Niederschlag wird möglichst trocken gesaugt und 5—6mal mit 0.5—1 *ccm* heißem Wasser gewaschen. Der Becher mit Niederschlag und Filterstäbchen wird zuerst 1—2 Min. auf dem kochenden Wasserbad erhitzt, dann 10 Min. im Luftstrom bei 125° im Trockenapparat von A. A. Benedetti-Pichler[1]) getrocknet und nach Pregl-Vorbehandlung auf der Mikrowaage gewogen. Zn-Gehalt des Niederschlages = 15,29%. (Tabelle im Original.)

Rây und Bose[2]) bestimmen Zink neben Mn. Mg. Erdalkalien und PO_4''' wie oben. nur setzt man 0,05—0.1 *ccm* Essigsäure zu. je nach der Menge des Fremdelementes. Die Zn-Chinaldinatfällung wird zuerst 3mal mit 0.5—1 *ccm* eines Gemisches von 2.5 *ccm* Eisessig und 5 *ccm* Na-Chinaldinatlösung in 100 *ccm* Wasser heiß gewaschen. dann noch 3mal mit heißem Wasser. Liegen nur Mg und Erdalkalien vor. so kann man etwas weniger Eisessig nehmen.

Auf Grund der Makromethode von P. Rây und A. K. Majundar[3]) wurde Zink mikrochemisch auch neben Fe. Al. Be. Ti und U bestimmt. Die Fällung dieser Metalle wird durch Alkalitartratlösung verhindert.

P. R. Rây und J. Gupta[4]) bestimmen Kupfer mikrogravimetrisch mit Chinaldinsäure und trennen es von Cd. Mn. Ni. Co. H_3PO_4, H_3AsO_3 und H_3AsO_4. indem sie die Makromethode von Rây und Bose (a. a. O.) modifizieren. Die Bestimmung gleicht der des Zinks. mit folgenden Unterschieden: Die Probe (z. B. 0.4—4 *mg* $CuSO_4.5H_2O$) wird in 1—2 *ccm* Wasser gelöst und mit 1 Tropfen 0.7 n-Schwefelsäure angesäuert. Beim Zusatz des Reagenses wird der nächste Tropfen immer erst nach Absitzen der Krystallfällung zugefügt (4 Tropfen Reagens im Überschuß. unabhängig von der Cu-Menge). Man läßt den Niederschlag 5—10 Min. auf dem Wasserbad sich absetzen. wäscht bei Wasserbadwärme. wobei das Filter möglichst niederschlagsfrei bleiben soll, und trocknet 10—12 Min. Die Fällung enthält 14.96% Cu. Ihre Schwerfiltrierbarkeit verbietet. mehr als 1 *mg* Cu zur Analyse zu bringen. (Tabelle im Original.) Eine Waschung wie bei der Makromethode bewirkt Trennung von den obenerwähnten Stoffen.

H. D. K. Drew[5]) bestimmt Platin und Tellur nebeneinander[6]) wie folgt: Das Platin wird nach Drew, Tress und Wyatt[7]) bestimmt (Schmelzdauer im Porzellantiegel 30 Min.). Das aus dem Filterröhrchen ablaufende Filtrat wird auf dem Wasserbad in einem bedeckten 50 *ccm*-Becherglas trockengedampft. der Rückstand in 10%iger Salzsäure gelöst und mit 15 *ccm* frisch destillierter Salzsäure versetzt. Man erhitzt 1 Stunde im bedeckten Becherglas und dampft wieder zur Trockne. Der Rückstand wird in 10%iger Salzsäure gelöst, die Lösung nach Abfiltrieren der Kieselsäure-Hauptmenge durch Papierfilter neuerlich eingedampft. der Eindampfrückstand in 10%iger Salzsäure gelöst. Tellur – SiO_2 (s. H. D. K. Drew und Ch. R. Porter, weiter unten:

[1]) Mikrochemie. Pregl-Festschrift, S. 6 (1929); vergl. diese Ztschrift. 82, 246 (1930). — [2]) a. a. O. — [3]) Diese Ztschrift. 100, 324 (1935). — [4]) Mikrochemie 17, 14 (1935). — [5]) Journ. of Chem. Soc. (London) 1934, S. 1790. — [6]) In 5—20 *mg* Einwage. — [7]) a. a. O.

„Organische Mikrochemie. Quantitative Analyse") sammelt man in einem anderen Filterröhrchen, trocknet und wägt; das Tellur wird nach Herauslösen mit 3 *ccm* warmer konz. Salpetersäure durch Zurückwägen des Filterröhrchens bestimmt. Die Kieselsäureabscheidung läßt sich durch Verwendung eines Pt-Tiegels mit Deckel, resistenter Glasgefäße und frisch destillierter Säuren vermeiden.

Bestimmung von Pt, S und Te nebeneinander: Nach Schmelzen wie oben im Pt-Tiegel wird das Platin nach dem Ansäuern mit HNO_3 abfiltriert, das Filtrat auf dem Wasserbad trockengedampft und mit 10 *ccm* dest. konz. Salzsäure abgeraucht. Schwefel wird in einer Schottschen Schale aus 3—5 *ccm* Volumen nach Ansäuern mit wenigen Tropfen Salzsäure als $BaSO_4$ gefällt; man erhitzt 1 Stunde, läßt erkalten und filtriert durch einen Mikro-Neubauertiegel nach Pregl. Das Filtrat wird mit geringem H_2SO_4-Überschuß gefällt. Man filtriert, dampft das Filtrat mit konz. Salzsäure zur Trockne und bestimmt das Tellur wie oben. Pt und S werden in Abwesenheit von Te wie oben bestimmt. Chlor wird in diesen Verbindungen nach Drew, Tress und Wyatt (s. weiter unten) bestimmt.

Drew, Tress und Wyatt (a. a. O.) bestimmen Chlor neben Platin 1.) durch Schmelzen, wie angegeben, Filtrieren des Platins aus dem alkalischen Auszug und Fällung des Filtrats mit einer Lösung von $AgNO_3$ in konz. Salpetersäure. 2.) 5—12 *mg* Substanz werden in einem Mikrobombenrohr mit einem Überschuß von $AgNO_3$ und etwa 4 Tropfen rauchender Salpetersäure erhitzt. Der Rohrinhalt wird in ein Bechergläschen gespült und dort trockengedampft. Rohr, Substanzröhrchen und Trockenrückstand werden wiederholt mit insgesamt etwa 10 *ccm* konz. NH_4OH extrahiert, die Auszüge durch ein Preglfilter vom Rückstand abfiltriert. Dann engt man das Filtrat auf dem Wasserbad ein, säuert mit HNO_3 an, erhitzt wieder, kühlt ab, filtriert und wägt das Silberchlorid nach F. Pregl[1]).

Die Chlorbestimmung neben Iridium wird nach denselben Verfassern zunächst wie oben durchgeführt. Die Schmelze wird in kaltem Wasser gelöst; man filtriert Iridium + Ir-Oxyd ab und verarbeitet das Filtrat wie bei Cl neben Pt nach Verfahren 1 weiter.

Nach H. D. K. Drew und Ch. R. Porter[2]) lassen sich Cl, Br, J in Tellurverbindungen exakt mikrochemisch bestimmen: Chloride und Bromide werden durch Erhitzen im Mikrokjeldahlkolben mit konz. Salpetersäure, die einen $AgNO_3$-Überschuß enthält, zersetzt. Jodide sind mit wäßriger halogenfreier Kalilauge zu zersetzen, bevor das Jod in der Kälte mit $AgNO_3$-haltiger Salpetersäure gefällt wird. Rauchende Salpetersäure ist nie zu verwenden.

Maßanalyse. Zur Schnellbestimmung von Cu-Spuren scheidet Angelo Tettamanzi (a. a. O.) das Kupfer als $Cu(CNS)_2Py_2$ ab[3]) und

[1]) a. a. O., S. 148ff. — [2]) Journ. of Chem. Soc. (London) 1929, S. 2091; vergl. das Zitat 7 in dieser Ztschrft. **96**, 454 (1934). — [3]) Siehe die gravimetrische Bestimmung von G. Spacu, Bulet. Soc. Stiinte Cluj **1**, 296 (1922); vergl. diese Ztschrft. **64**, 332 (1924).

titriert das Rhodan dieser Verbindung mit 0,01 n-$AgNO_3$-Lösung: Zu 5—25 *ccm* der neutralen oder schwach sauren Cu-Salzlösung setzt man zuerst 10%ige Pyridinlösung, dann 1%ige KCNS-Lösung. (Bis zu 5 *mg* Cu: 2—5 *ccm* Pyridin und 10 *ccm* KCNS-Lösung; von 5—15 *mg* Cu 10 *ccm* Pyr., 15 *ccm* KCNS-Lösung). Nach 20—30 Min. nutscht man den entstandenen grünen Körper unter tropfenweisem Aufgießen des Reaktionsgemisches ab (Weißband Nr. 589). Man wäscht die von der Flüssigkeit bespülten Wände des Bechergläschens 3mal mit je 1 *ccm* 1%iger Pyridinlösung und gießt auch diese Flüssigkeit tropfenweise aufs Filter. Nach Trockensaugen bringt man Filter mit Niederschlag mittels eines Glasstäbchens quantitativ in das Gläschen. Darin löst man den Niederschlag mit einigen Tropfen verdünnten Ammoniaks und fügt ein bekanntes Volumen 0,01 n-$AgNO_3$-Lösung aus einer in 0,05*ccm* geteilten Bürette zu, säuert mit verd. Salpetersäure an und ermittelt den $AgNO_3$-Überschuß mit einer etwa 0,01 n-Rhodanidlösung von genau bekanntem Verhältnis zur Silberlösung. $\frac{\text{Verbrauchte } ccm\ AgNO_3\text{-Lösung} \times 0{,}31785}{100} = mg$ Cu. Die Methode versagt bei Gegenwart von Ni-, Co-, Mn-, Zn-, Cd-Salzen; Alkali-, Erdalkali- und Mg-Salze stören nicht.

Da die volumetrische Bestimmung von Methylenblau und Pikrinsäure nach A. Bolliger[1]) die unmittelbare Voraussetzung für die folgende Arbeit bildet, sei sie schon hier besprochen: Methylenblaupikrat ist wenig löslich in Wasser, in Chloroform löst es sich sehr leicht mit grüner Farbe[2]). — Reagenzien: 1. 0,01 n-Methylenblaulösung: Man löst 3,74 *g* Methylenblau Merck, ch. r., in Wasser und füllt zum Liter auf. — 2. 0,01 n-Pikrinsäurelösung: 2,29 *g* Pikrinsäure ch. r. löst man in Wasser und füllt zum Liter auf. — Methylenblaubestimmung: Die wäßrige Farbstofflösung, die weder starke Säuren noch starke Basen enthalten darf, wird in einen cylindrischen Scheidetrichter gebracht, der je nach Farbstoffmenge 10—100 *ccm* $CHCl_3$ enthält. Aus einer Bürette wird Lösung 2 zugesetzt. Sollte sich ein Teil des Methylenblaupikrates nicht sofort in Chloroform lösen, setzt man noch $CHCl_3$ zu, wird dieses aber sehr dunkel, so ist es durch neues zu ersetzen. Endpunkt: Entfärbung, dann Gelblichfärbung der wäßrigen Schicht. Zur schärferen Erkennung des Endpunktes muß man bei Blasserwerden der Methylenblaulösung das Chloroform so oft erneuern, bis es farblos wird. Grenzkonzentration 1:100000. Bei Methylenblaumengen von über 1 *g* wäre das Methylenblaupikrat ohne $CHCl_3$-Extraktion mit überschüssiger Pikrinsäure zu fällen und in einem aliquoten Teil des Filtrats der Pikrinsäureüberschuß wie unten zu bestimmen.

Die Pikrinsäurebestimmung mit gestellter Methylenblaulösung und $CHCl_3$-Ausschüttlung des Methylenblaupikrats bildet die Umkehrung dieser Methode. Als Endpunkt wird die erste unextrahierbare Bläuung der wäßrigen Schicht betrachtet. — Bei Anwesenheit beträchtlicher

[1]) Journ. Proc. Roy. Soc. of New South Wales **67**, 240 (1933). — [2]) Siehe F. Rozier, Bull. Sciences Pharmacol. **24**, 81 (1917).

Elektrolytmengen extrahiert man nahe dem Endpunkt mehrmals mit kleinen $CHCl_3$-Mengen. Endpunkt: Eine oder beide Schichten zeigen die erste Bläuung. — Versuche mit anderen Farbstoffen waren weniger befriedigend.

A. Bolliger[1]) bestimmt nun Perchlorate dadurch, daß diese mit Methylenblau das wenig wasserlösliche 3,6-Tetramethyl-diamino-thiazinperchlorat bilden; nach Zusatz eines bekannten Methylenblauüberschusses wird der Farbstoffrest mit gestellter Pikrinsäure zurücktitriert. — Reagenzien: 1. 0,01 n-Methylenblaulösung. 2. 0,01 n-Pikrinsäurelösung. 3. Diese aufeinander eingestellten Lösungen lassen sich mit einer Perchloratlösung (3) bekannten Gehaltes (siehe C) stellen. Diese wird entweder durch Lösen einer bekannten $KClO_4$-Menge in bekanntem Wasservolumen oder durch Titration einer entsprechend verdünnten $HClO_4$-Lösung mit gestellter Lauge bereitet.

A. Perchloratmengen unter 1 *mg:* Die wäßrige Perchloratlösung wird in einem Scheidetrichter, der einige *ccm* $CHCl_3$ enthält, wie oben mit bekanntem Überschuß (optimal 25—50%) an 0,001 n-Methylenblaulösung sowie einigen Tropfen einer 20%igen Lösung von saurem Natriumphosphat versetzt, mit $CHCl_3$ von rund 5fachem Volumen der wäßrigen Schicht extrahiert, bis das Chloroform farblos erscheint. Sollte die wäßrige Schicht nach der ersten Extraktion blaßblau sein, so setzt man noch Methylenblau zu, sonst wird das Resultat zu niedrig. Auch bei einer Perchloratkonzentration unter 0,0005 n erhält man zu geringe Werte. Nach Entfernung des Methylenblauperchlorats wird der Methylenblauüberschuß mit 0,001 n-Pikrinsäure titriert, wie in der vorigen Arbeit.

B. Mindestens 1 *mg* Perchlorat: Um möglichst viel Methylenblau-Perchlorat krystallisiert zu entfernen, strebt man konz. Perchloratlösungen an und benutzt eine bekannte Menge der Lösung 1. Das Gemisch läßt man über Nacht im Eisschrank stehen, zentrifugiert ab und bringt entweder die ganze oder einen aliquoten Teil der Flüssigkeit in einen Scheidetrichter mit $CHCl_3$, wo der gelöste Methylenblauperchloratrest extrahiert wird; die Methylenblaulösung soll vorher auf etwa 0,001 n verdünnt werden. Bei großen Perchloratmengen kann die Ausschüttlung unterbleiben. Endtitration mit 0,001 n-Pikrinsäurelösung.

C. Methode doppelter Fällung für Perchloratmengen über 1 *mg* (am raschesten ausführbar). Ausführungsbeispiel: Zu 1 *ccm* einer 0,05 n-$KClO_4$-Lösung (2,76 *mg* $KClO_4$ enthaltend) in einem Proberohr fügt man 4 *ccm* 0,01 n-Methylenblaulösung und schüttelt. Nach Stehen über Nacht im Eisschrank läßt man aus einer Bürette 4 *ccm* der Lösung 2 rasch zulaufen, wobei man eine Mischung möglichst vermeidet. Nach mehrmaligem kräftigen Schütteln filtriert man sofort durch ein Schnellfilter (Whatman Nr. 41) und fängt nur etwa 6 *ccm* auf (gelb). 5 *ccm* Filtrat bringt man in einen Scheidetrichter, der rund 20 *ccm* $CHCl_3$ und 40 *ccm* Wasser enthält. Nun titriert man mit 0,001 n-Methylenblau-

[1]) Journ. Proc. Roy. Soc. New South Wales **67**, 411 (1933); siehe Olga S. Fedorova, Chem. Journ. A. Journ. allg. Chem. (russ.) **3**, (65), 377 (1933); vergl. diese Ztschrft. **102**, 284 (1935).

lösung wie oben; das Chloroform wird aber erst ganz nahe dem Endpunkt erneuert. Man habe z. B. bis zu konstanter Blaufärbung der wäßrigen Schicht 11 *ccm* 0,001 n-Methylenblaulösung verbraucht. Das entspricht einem Verbrauch von $11 \times \frac{9}{5} = 19{,}8$ *ccm* 0,001 n-Methylenblaulösung für die gesamte Pikrinsäure. Wurde ebensoviel Pikrinsäure als Methylenblau verbraucht, so stellt die Anzahl der zur Neutralisierung der überschüssigen Pikrinsäure nötigen *ccm* 0,001 n-Methylenblaulösung die Menge des an das Perchlorat gebundenen Methylenblaus dar: Hier $= 19{,}8 \times 0{,}138$[1]) $= 2{,}73$ *mg* $KClO_4$. Meist ist dem Perchlorat ein Überschuß von mindestens 20% Methylenblau zuzusetzen. Nach Auskrystallisieren des Methylenblau-Perchlorats läßt sich dieser Überschuß nach der Flüssigkeitsfärbung schätzen. Berechnung: x = a—(b—c). (x = *ccm* 0,01 n-$KClO_4$-Lösung; a = anfänglich zugesetzte Methylenblaulösung; b = zugesetzte *ccm* 0,01n-Pikrinsäurelösung; c = Titrationsverbrauch an *ccm* 0,01 n-Methylenblaulösung (Tabelle im Original). Bekannte Perchloratmengen über 1 *mg* lassen sich mit 2% Höchstfehler wiederfinden; Fehler bei 0,025 *mg* $KClO_4 = -5\%$. (Versuche mit anderen Farbstoffen wie bei der vorigen Arbeit.)

Alle drei Methoden sind, nach vorhergehender Abscheidung von Kalium als Perchlorat, auch zur Kalium-Bestimmung verwendbar. Siehe weiter unten.

R. H. A. Plimmer[2]) modifizierte die Mikrobestimmung von Phosphormengen unter 0,1 *mg* als Ammoniumphosphormolybdat vor allem auf Grund der Arbeiten von R. H. A. Plimmer und W. M. Bayliss[3]), G. Bertrand[4]), F. Pregl[5]), A. E. Taylor und C. W. Miller[6]). — Ausführung: Zum gemessenen Volumen der Probelösung in einem 100 *ccm*-Kolben setzt man 10—20 *ccm* 10%ige Ammonnitratlösung und 0,5—1 *ccm* konz. Schwefelsäure (auf je 1 *ccm* Schwefelsäure 20 *ccm* NH_4NO_3-Lösung). Man erhitzt zum Sieden und versetzt mit 1—10 *ccm* Preglscher Fällungsflüssigkeit, die statt Ammonsulfat auch 61 *g* NH_4NO_3 enthalten kann. Man filtriert nach 15 Min. durch ein Bertrandfilter in einen Saugkolben. Fällungskolben und Filter werden 6mal mit je 3—5 *ccm* 50%igem Alkohol gewaschen. Das Filter wird außen mit Wasser abgespült und in eine Öffnung eines doppelt durchbohrten Korkes gesteckt, der auf einen 100 *ccm*-Kolben paßt. Ein Winkelrohr in der anderen Öffnung dient zum Pumpenanschluß. Aus einer gewöhnlichen Bürette läßt man einen geringen Überschuß von 0,1 n- oder 0,05 n-Lauge auf das Filter laufen. Die Lösung des Niederschlages wird in den Kolben gesaugt, das Filter 6mal mit je 3—5 *ccm* Wasser gewaschen: Gesamtvolumen rund 25 *ccm*. Man kocht, nach Zusatz eines Tonstückchens, etwa 5 Min. lang das Ammoniak fort, setzt 1 Tropfen Phenolphthalein und

[1]) Milli-Normalgewicht von $KClO_4$. — [2]) Biochemical Journ. **27**, 1810 (1934). — [3]) Journ. of Physiol. **33**, 439 (1906). — [4]) Aus G. Bertrand und P. Thomas, Guide pour les manipulations de chimie biologique, 2. Aufl., Paris (1913). Keine Seitenangabe. — [5]) a. a. O., S. 170. — [6]) Journ. of Biol. Chem. **18**, 215 (1915); vergl. diese Ztschrft. **64**, 279 (1924).

einen geringen Überschuß gestellter Säure zu, kocht CO_2 fort und titriert mit 0,1 n- oder 0,05 n-Lauge zurück. 1 *ccm* 0,05 n-Natronlauge = 0,1268 *mg* P_2O_5 oder 0,05536 *mg* P. Für sehr geringe P-Mengen wären eine Mikrobürette und 0,04 n- oder 0,02 n-Meßflüssigkeiten zu verwenden. — In 1 Stunde sind 4 Bestimmungen ausführbar. Für Mengen über 1 *mg* ist eine Pt-Siebplatte vorzuziehen. (Tabelle im Original.) — Anwendung auf organisch gebundenen Phosphor siehe weiter unten unter „Organische Mikrochemie. Anorganische Bestandteile des menschlichen- und tierischen Organismus."

Die Methode zur Bestimmung kleinster Brom-Mengen neben großem Cl-Überschuß von F. Hartner[1]), deren Prinzip[2]) schon kurz dargelegt worden ist, benutzt folgende Apparatur: 100 *ccm*-Erlenmeyerkolben a; im doppelt durchbohrten Stopfen: Trichterrohr d und winkliges, weites Ableitungsrohr e. Daran schließt, Glas an Glas ein winkliges Einleitungsrohr e (im Stopfen eines 200 *ccm*-Saugkolbens), innerhalb des Kolbens verengt und in ein Wassermannglas c (90 × 12 *mm*) tauchend. An den Saugansatz schließt Glas an Glas Einleitungsrohr e′ eines tiefer stehenden 200 *ccm*-Saugkolbens. Wassermannglas c′. Saugpumpe (Zeichnung im Original). — Ausführung: Die Probelösung wird, wenn nötig, mit H_2SO_4 oder NaOH neutralisiert, mit Na_2SO_4 gesättigt und mit gesättigter Na_2SO_4-Lösung auf 20—30 *ccm* gebracht. Beim Einfüllen der Lösung in den Kolben a müssen dessen Wände völlig trocken bleiben! Ebenso bei e und e′. Zu der Lösung in a gibt man 2,5 *ccm* 25%ige Phosphorsäure, 3,5 *ccm* 20%ige Schwefelsäure und 3—4 *ccm* 0,25%ige $MnSO_4$-Lösung (= 0,37%ig an $MnSO_4 . 4H_2O$). c und c′ beschickt man mit je etwa 0,2 *g* KJ in je 1,5—2 *ccm* Wasser + 2—3 Tropfen Stärkelösung. Man läßt unter schwachem Saugen (Regulierung durch ein T-Stück mit Schraubenquetschhahn, das mit der Außenluft kommuniziert) 4 *ccm* 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung durch d zufließen, spült mit einigen Tropfen Wasser nach, stellt das Saugen ein und läßt 25—30 Min. ruhig stehen. Dann saugt man 20 Min. lang (nicht allzu lebhaft) Luft durch. Durch d setzt man im Laufe einer $^1/_4$ Stunde 4—5mal je 2—3 *ccm* einer Suspension von Natriumbicarbonat in gesättigter $NaHCO_3$-Lösung zu. Die lebhafte CO_2-Entwicklung soll aber nicht so stark sein, daß e bis zum Versuchsende innen nicht ganz trocken bleibt. Nach Zusatz von je 5—6 *ccm* $NaHCO_3$-Lösung gibt man 1—2 *ccm* 20%iger Schwefelsäure zu; die Lösung in a muß immer sauer genug bleiben. Nun saugt man noch etwa 5 Min. und legt dann frische KJ-Stärkelösung vor. Nach etwa 5 Min. wird in a wieder 2—3mal CO_2 entwickelt; nach weiteren 10—15 Min. legt man zum drittenmal frische KJ-Stärkelösung vor. (Für nicht zu große Br-Mengen wird die zweite Saugflasche nur beim erstenmal mit KJ-Stärkelösung beschickt.) Als dritte Vorlage benutzt man zweckmäßig die austitrierte Vorlagelösung 1 oder 2, so daß sich Vorlage 3 nur dann bläut, wenn noch Br-Mengen von Belang durchgehen. Titration mit 0,001—0,0005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung. In letzterem Falle setzt man die letzten Tropfen in Abständen von

[1]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **214**, 179 (1933); siehe E. Berglund, diese Ztschrft. **24**, 184 (1885). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **97**, 209 (1934).

etwa $^1/_2$ Min. zu. Fehler rund $3—5 \times 10^{-6}$ g. Die Versuchsbedingungen sind genauestens einzuhalten. Untere Bestimmungsgrenze 5 bis $10 . 10^{-6}$ g, obere: $1 . 10^{-3}$ g (in der angegebenen Zeit).

Unabhängig von den „Multiplikations- und Potenzierungsverfahren" von F. Emich[1]) arbeiteten F. Rappaport und H. Engelberg[2]) eine Mikrojodbestimmung durch ein Potenzierungsverfahren aus. — Prinzip: Die Probelösung, die das Jod nur als J' enthalten darf[3]), wird mit verdünnter Phosphorsäure auf einen pH-Wert gebracht, bei dem das Jod quantitativ zu Jodat oxydiert werden kann[4]), ohne daß dieses merklich auf das entstandene Bromid einwirkt. Der Br-Überschuß wird durch gelindes Erwärmen im Vakuum entfernt. Das Jodat wird bei einer durch $KHSO_4$ erzeugten Acidität mit dem hitzebeständigen Cadmiumjodid zu

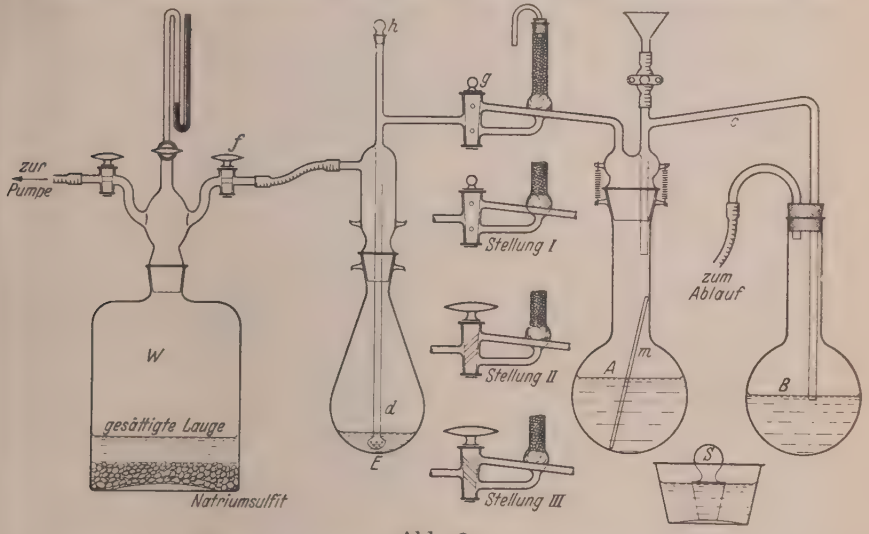


Abb. 2.

freiem Jod umgesetzt: dieses, das 6fache der ursprünglichen Menge, wird mit Wasserdampf abdestilliert und in alkalischer Sulfitlösung aufgefangen. Nach Ansäuern wie oben wird das Verfahren wiederholt (2. Potenz = 36fache Jodmenge). Das gelingt bis zur 5. Potenz, wenn die anfängliche Jodmenge nicht unter 1 γ beträgt.

a) Bromierungsapparatur[5]) unter dem Abzug (Abb. 2). In einem Jenaer 1 l-Rundkolben A mit Schliff, Federklammern und

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **94**, 423 (1933). — [2]) Mikrochemie **16**, 1 (1935); siehe F. Rappaport und E. Hohenberg, Mikrochemie **14**, 119 (1934). — [3]) Ursprünglich vorhandenes Jod oder Jodat ist, z. B. durch alkalische Sulfitlösung, in Jodid überzuführen. — [4]) F. Vieböck und Cornelia Brecher, Pharm. Monatsh. **10**, 92 (1929) und a. a. O. (Diese Verfasser verwenden dazu Essigsäure). — [5]) Siehe Th. Leipert, Mikrochemie, Pregl-Festschrift S. 266 (1929); Biochem. Ztschrft. **261**, 436 (1933); vergl. diese Ztschrft. **97**, 368 (1934); **100**, 431 (1935).

Siederöhrchen m nach O. Folin und A. Svedberg[1]) wird Wasserdampf entwickelt. Vom eingeschmolzenen Trichterrohr zweigt ein schiefwinkliges Rohr c ab, das durch doppelt durchbohrten Stopfen in einen halb mit Wasser gefüllten Rundkolben B eintaucht: B steht mit dem Ablauf in Verbindung. Vom Schliffstopfen von A führt ein Rohr zu Parallelweghahn g, dessen obere, beiderseits gekerbte Bohrung auf dem Wege über ein Natronkalkrohr die Verbindung mit der Außenluft ermöglicht: die untere kommuniziert mit Eintauchrohr d. Das untere Ende dieses Rohres ist als Siebkugel ausgebildet, das verlängerte Oberende ist mit Schliffstöpselchen h verschließbar. d ist in den Federklammerschliff der birnförmigen 250 *ccm*-Vorlage E eingeschmolzen. Ein Ansatz im Schliffkopf führt über Hahn f zu einer mit gesättigter Natronlauge

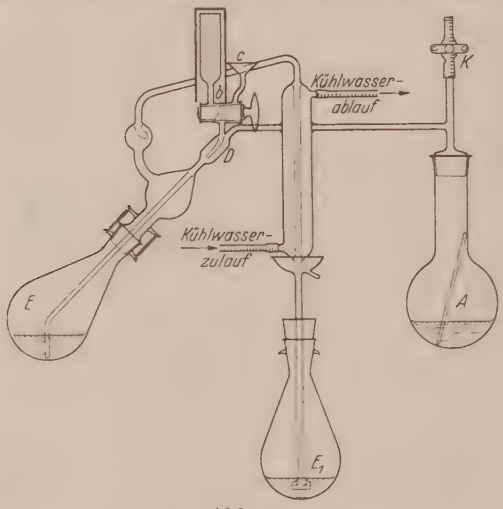


Abb. 3.

und festem Natriumsulfit gefüllten Manometerflasche W; diese ist mit der Saugpumpe verbunden.

b) Der Destillierapparat ist ein modifizierter Parnas-Wagnerapparat (Abb. 3). A = 1 *l*-Rundkolben für destilliertes Wasser mit T-Stück auf dem Schliffstopfen (senkrechter Schenkel mit Quetschhahnverschluß K; waagrechter Schenkel schließt Glas an Glas an Einleitungsrohr D). Ein Satz von 250 *ccm*-Destillierkolben E ist auf die Kondensationskugel von D aufgeschliffen (Federklammern). Zweiweghahn b, an D angeschmolzen: 1. Weg zum Trichterchen c, 2. Weg zu 10 *ccm*-Cylinder (in 0,5 *ccm* geteilt und mit dunklem Probierglas bedeckt). Das lange Ablaufrohr des Kühlers taucht mit Siebkugelende in Vorlage E_1 (wie E). Großer Gummistopfen (auf dem Ablaufrohr sitzend) als Puffer zum Schutz der Siebkugel. Vor jeder Destillation wird der Apparat ausgedämpft.

[1]) Journ. of Biol. Chem. 88, 77 (1930); vergl. diese Ztschrft. 97, 453 (1934).

Reagenzien: (1). Absorptionsflüssigkeit: a) Lösung von 8 *g* NaOH p. a. Schuchardt in etwa 200 *ccm* Wasser. b) Lösung von 4 *g* Na_2SO_3, wasserfrei, in etwa 200 *ccm* Wasser (beschränkte Zeit haltbar). — Vor Gebrauch werden 25 Raumteile a mit 15Raumteilen b gemischt. (2). 10 *ccm* sirupöse Phosphorsäure, mit Wasser auf 100 *ccm* verdünnt. (3). 15 *mg* Methylrot, in 10 *ccm* der Lösung 1a gelöst und mit Wasser zu 1 *l* aufgefüllt. (4). Lösung von 25 *g* Brom in 100 *ccm* reinstem Eisessig. (5). 5%ige Lösung von $KHSO_4$ p. a., mit Garantieschein Schuchardt, eisenfrei. (6). Lösung von 0,5 *g* CdJ_2 in 25 *ccm* Wasser. Das Cadmiumjodid Schuchardt wird im leeren Vakuumexsiccator aufbewahrt[1]). (7). Redest. Wasser[2]). (8). KJ, fest. (9). 20%ige Schwefelsäure. (10). 0,01 n-, bezw. 0,005 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung. (11). 0,25%ige Stärkelösung. — Ausführung: In E (Abb. 2, S. 49) bringt man 2 *ccm* (1) und die Probelösung. Man setzt 2 Tropfen (3) und soviel (2) zu (beides aus Tropffläschchen), bis die schwachrosa Färbung nicht mehr verschwindet. E wird mit Schliffstopfen S [vorher mit (7) abgespült] verschlossen. Bromiert wird in einem anderen Raum, womöglich von einer anderen Person, durch tropfenweisen Zusatz von (4), bis eine Braunfärbung bestehen bleibt. Muß der Untersucher selbst bromieren, so hat er nachher seine Hände mit wäßriger Na_2SO_3-Lösung zu waschen. Der Kolben mit der bromierten Probe wird an den vorher angeheizten Bromierungsapparat (Hahnstellung I) angesetzt und sein Stopfen in (1) geworfen. Hat das Wasser in A zu sieden begonnen und ist ein Unterdruck von 20 *mm* Hg erreicht, so wird g vorsichtig in Stellung II gebracht. Hierbei darf die Vorlage bei kräftiger Blasenbildung nicht über Handwärme erhitzt werden[3]). Nach Entfärbung wird weitere 4 Min. (Sanduhr!) Wasserdampf durchgeleitet dann wird f geschlossen und g in Stellung III gebracht. Der Kolben E wird leicht gesenkt und das Eintauchrohr d mit (7) abgespült, ohne daß Wasser über die Außenwände in den Kolben gelangt. Nach beendeter Oxydation (1. Potenz) werden 2,5 *ccm* (5) zugesetzt: der Kolben E wird mit wasserbenetztem Schliff am Destillierapparat (Abb. 3, S. 50) befestigt, in dem das Wasser in A vorher zum Sieden erhitzt worden ist. Zugleich wird die Vorlage, mit 2 *ccm* (1) und etwas Wasser, an den Apparat so angesetzt, daß das Ablaufrohr in die Flüssigkeit taucht. Aus dem Cylinder wird 1 *ccm* (6) in E abgelassen. Man wäscht von c aus mit etwa 10 *ccm* Wasser, wobei etwas Wasser in c zurückbleibt. Man schließt K und destilliert 3 Min., vom Beginn des Kondenswasserüberganges angefangen. Die Kühlung wird so lange ausgeschaltet, bis sich das Ablaufrohr unter dem Kühler warm anfühlt. Dann wird der Kolben gesenkt und das Ablaufrohr mit (7) abgespült; man stellt das Kühlwasser an und destilliert weitere 2 Min. bei frei abtropfendem Destillat. K wird geöffnet, der Brenner gelöscht und E_1 vom Stativ abgenommen. Nach Zusatz von 2 Tropfen (3) und Ansäuern mit (2) wird wie oben bromiert und der Bromüberschuß im Bromierungsapparat entfernt (2. Potenz). Man kann

[1]) Eine Leerbestimmung darf bis zur gewünschten Potenz nicht den geringsten Blindwert ergeben. — [2]) Siehe F. Rappaport, Mikrochemie **15**, 302 (1934); vergl. diese Ztschrft. **101**, 280 (1935). — [3]) Siehe auch J. L. Goldberg, Mikrochemie **14**, 161 (1933/34); vergl. diese Ztschrft. **100**, 431 (1935).

jetzt, wenn bei der Destillation Jod in der Vorlage bemerkbar war, nach Zusatz von 1—2 *ccm* (9) und einem Körnchen KJ mit (10) auf Strohgelb und nach Zusatz von (11) auf Farblos titrieren. — War bei der ersten Destillation kein oder nur ganz wenig Jod übergegangen, so wird statt der Titration wieder destilliert, der Inhalt der Vorlage angesäuert, bromiert und der Bromüberschuß entfernt (3. Potenz). — Analog kann man zur 4. und 5. Potenz vorschreiten. Nach jeder Destillation entfernt man E und E_1 und wäscht D von c her mehrmals mit (7) nach. — Zeichnung der Spülvorrichtung siehe im Original; dort ist auch eine Berechnungstabelle. — Zu jeder Serie wird ein Blindversuch durchgeführt, der bis zur 5. Potenz nach Zusatz von KJ, Säure und Stärke keine positive Jodreaktion geben darf.

An eine Arbeit von I. Bellucci und R. Vigni[1]) über die Bestimmung von Jod in Blut und in Schilddrüsen schließt sich die Mikrobestimmung von Bromiden und Jodiden in Gegenwart von Chloriden nach I. Bellucci[2]) an. Sie besteht aus selektiver Oxydation des Jodids im Salzgemisch mittels HNO_2, CCl_4-Ausschüttlung und Titration des Jods. Aus dem Trockenrückstand der alkalisch gemachten wäßrigen Schicht wird das Bromid durch Aceton herausgelöst[3]) und im Extrakt nach Volhard bestimmt, alles in derselben Probe. — Reagenzien. Jodbestimmung: A 1. 0,002 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung, fallweise aus gestellter 0,1 n-Lösung bereitet. A 2. 0,002 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung zur Stellung der 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung[4]). — Brombestimmung: B 1. 0,01 n-$AgNO_3$-Lösung, bereitet durch Lösen von 1,0788 *g* Silberblech purissim. in HNO_3 und Auffüllen mit Wasser zum Liter. 1 *ccm* = 0,79916 *mg* Br. B 2. Etwa 0,01 n-KCNS-Lösung, p. a., zur Titerstellung von (B 1) in Gegenwart einer Lösung von 1 *g* Eisenalaun in einem Gemisch von 8 *ccm* Wasser und 1 *ccm* 25%iger Salpetersäure (B 3). — Bestimmung: Das Salzgemisch wird in einem cylindrischen 50 *ccm*-Scheidetrichter mit 1—2 Tropfen Schwefelsäure (1:10) angesäuert, mit 2—3 *ccm* CCl_4 und 2 *ccm* 1%iger $NaNO_2$-Lösung versetzt und 3—4mal mit je 2—3 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt, bis dieser farblos erscheint. Die Extrakte werden in einem Porzellantiegelchen gesammelt. — a) Jod: Bei Zimmertemperatur setzt man der CCl_4-Lösung tropfenweise unter Schütteln Natronlauge (1:10) bis zur vollständigen Entfärbung zu. Dann dampft man auf dem Wasserbad ab. Der erhaltene Rückstand wird in rund 10 *ccm* warmem Wasser gelöst, mit einem $KMnO_4$-Krystall versetzt und 4—5 Min. bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Der $KMnO_4$-Überschuß wird durch einige Tropfen 95%igen Alkohols zerstört. — Vom Braunstein wird durch Filter Schleicher & Schüll Nr. 589/2 (4—6 *cm* Durchmesser) abfiltriert, das mehrmals mit wenig kochendem Wasser gewaschen wird. Das Filtrat wird auf 6—7 *ccm* eingeengt. Nach Zusatz von 0,1 *g* Harnstoff, Ansäuern mit 0,5 *ccm* Eisessig und 3—4 Min. langem mäßigen Sieden läßt man erkalten und

[1]) Gazz. chim. ital. **64**, 634 (1934). — [2]) Gazz. chim. ital. **64**, 688 (1934). — [3]) W. Jacobs, Dissertation Leiden, 1914, S. 37; P. Dutoit und A. Levier, Journ. de Chim. et de Phys. **3**, 435 (1905). — [4]) I. Bellucci und I. Damiani, Gazz. chim. ital. **64**, 69 (1934).

setzt einige Hundertstel Gramm NaJ, 2—3 Tropfen H_2SO_4 (1:10) und CS_2 zu. Nun läßt man aus der Mikrobürette (A 1) zutropfen, bis der Schwefelkohlenstoff gegen weißen Hintergrund farblos erscheint. — b) Brom: Die wäßrige Lösung im Scheidetrichter wird in einem Porzellantiegel gesammelt, mit NaOH schwach alkalisch gemacht und auf dem Wasserbad eingetrocknet. Der Rückstand wird bei Zimmertemperatur mit 40—50 *ccm* Aceton in einigen Anteilen ausgezogen, die man durch ein Jenaer Gooch-tiegelchen (n. 3) filtriert. Das Filtrat wird nach Volhard aus einer Mikrobürette nach Zusatz von 1—2 *ccm* (B 3), 1 *ccm* HNO_3 (D 1,2) und 1 *ccm* (B 2) mit (B 1) titriert. Rücktitration mit (B 2) ist ratsam.

Physiologisch-chemische Anwendung siehe unter „Organische Mikrochemie. Anorganische Bestandteile des menschlichen und tierischen Organismus".

Colorimetrie. B. Wandrowsky[1]) gibt einige Beispiele für die optische Bestimmung nach organischer Ausfällung: 1. Für die Phosphorsäurebestimmung nach Y. Terada[2]) wird statt colorimetrischer stufenphotometrische Endbestimmung vorgeschlagen. 2. Die Aluminium-Oxinfällung wird mittels Diazobenzoesäure zu einem colorimetrierbaren Azofarbstoff gekuppelt. 3. Man fällt 20—150 γ Calcium mit Pikrolonsäure; aus der Lösung des Pikrolonats schlägt man die organische Bromverbindung nieder und setzt sie mit NaOH direkt zu einer roten Farbstofflösung um. — Als Beispiel für Trübungsmessungen wird 4. die Salicylaldoximfällung[3]) angeführt: Man kann so 5—50 γ Cu ziemlich genau gegen Vergleichstrübungen messen. Die Fällung ist Cu-spezifisch. Eisen ist vorher als Phosphat abzuscheiden. Andere Beimengungen stören nicht.

Die Schnellmikromethode zur Manganbestimmung von I. M. Korenman[4]) beruht darauf, daß Persulfate in Gegenwart von Ag-Ion als Katalysator in saurer Lösung Mn-Salze zu Permanganat oxydieren[5]). a) In reinen Lösungen: In eine Reihe von auf 5 *ccm* markierten Probiergläsern gleichen Durchmessers werden je 1—2 *ccm* der Mn-Probelösung mit je 1 *ccm* 10%iger $(NH_4)_2S_2O_8$-Lösung, je 0,5 *ccm* 3 n-Salpetersäure und je 1 *ccm* 0,1 n-$AgNO_3$-Lösung versetzt und alle Lösungen mit Wasser zur Marke aufgefüllt. Man schüttelt durch, bringt alle Gläschen gleichzeitig in ein kochendes Wasserbad und kühlt nach 5 Min. unter der Wasserleitung ab. Je nach der Mn-Menge tritt eine mehr oder weniger lebhafte Rosaviolettfärbung auf. Zum Vergleich wird neben ein Probierglas 1 mit 5 *ccm* Wasser das Glas mit der violetten Probelösung gestellt und zu 1 aus einer Mikrobürette tropfenweise 0,01—0,015 n-$KMnO_4$-Lösung bis zur Farbgleichheit zugesetzt. Bei Mn-Mengen unter 0,015 *mg*

[1]) Angew. Chem. **47**, 404 (1934). — [2]) Biochem. Ztschrft. **145**, 426 (1924); vergl. diese Ztschrft. **70**, 205 (1927). — [3]) F. Ephraim, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **63**, 1928 (1930); vergl. diese Ztschrft. **83**, 144 (1931). W. Reif, Mikrochemie **9**, 424 (1931); vergl. diese Ztschrft. **99**, 308 1934). — [4]) Mikrochemie **15**, 289 (1934). — [5]) H. Marshall, Chem. News **83**, 76 (1904); vergl. diese Ztschrft. **43**, 418 (1904). Siehe auch F. Pavelka und Hermine Morth, Mikrochemie **13**, 305 (1933); vergl. diese Ztschrft. **99**, 456 (1934). Weitere Literatur im Original.

verwendet man zum Farbausgleich 0.001—0.0015 n-$KMnO_4$-Lösung. Aus dem Verbrauch der $KMnO_4$-Lösung ergibt sich der Mn-Gehalt der Probe. 1 *ccm* 0.01 n-$KMnO_4$-Lösung entspricht 0.10986 *mg* Mn. — Berechnung: Verbraucht n *ccm* 0.01 n-$KMnO_4$-Lösung, dadurch Leerwertvolumen = (5 + n) *ccm*: daher $\frac{n \times 5}{5+n}$ = *ccm* 0.01 n-$KMnO_4$-Lösung in 5 *ccm* Leerwert: *mg* Mn in der Probe = $\frac{(n \times 5).0.10986}{5-n}$. — Anwendungsbereich in reinen $MnSO_4$-Lösungen 0.04—0.184 *mg* Mn in 1—2 *ccm* Lösung. Höchstfehler 6%, meist rund 2%. 5 Parallelbestimmungen in Mn-Lösungen dauern 30 Min. — b) Neben anderen Metallen: In Proberöhrchen werden bekannte Mengen Mn-Salz mit wechselnden Mengen anderer Metallsalze vereinigt, hierauf setzt man die $(NH_4)_2S_2O_8$-, $AgNO_3$- und HNO_3-Lösung zu; man füllt mit Wasser auf 5 *ccm* auf und verfährt weiter nach a). Bei $Mn:Fe^{\cdots} = 1:309$*). $Mn:Fe^{\cdot\cdot} = 1:125$*). $Mn:Ni = 1:200$. $Mn:Co = 1:263$. $Mn:Zn = 1:1886$. $Mn:Al = 1:244$. $Mn:Cu^{\cdot\cdot} = 1:125$ beträgt der Höchstfehler 4%, meist rund 2%. Erst in einem Lösungsgemisch, das Fe, Al, Zn, Ni und Co in 820facher Gesamtmenge gegenüber 1 Mn enthält, tritt ein Fehler von 28% auf. Chromsalze verhindern die Bestimmung. — Modifikation zur Mn-Bestimmung neben Fe-Salzen: Zu der mit HNO_3 angesäuerten Lösung gibt man einige Tropfen konz. Phosphorsäure, dann werden $(NH_4)_2S_2O_8$ und $AgNO_3$ zugegeben und man verdünnt mit 3 n-Salpetersäure auf 5 *ccm*. Die Rosafärbung von Co-Lösungen wird, wie folgt, ausgeschaltet: Neben das Reagensgläschen mit Probelösung stellt man eines mit fast gleichem Wasservolumen und tropft aus einer Capillarpipette konz. $Co(NO_3)_2$-Lösung bis zum Farbausgleich zu. Dann wird die Probelösung wie oben behandelt und die Lösung mit dem zugesetzten Co-Salz auf 5 *ccm* verdünnt. Bei der colorimetrischen Titration wird die Co-Lösung mit $KMnO_4$ bis zur Farbgleichheit versetzt. — c) Bleisalze werden mit Schwefelsäure gefällt, das Bleisulfat wird abzentrifugiert. In aliquoten Teilen des Überstehenden wird das Mangan bestimmt. Noch bei 600fachem Pb-Überschuß erhält man gute Resultate. — Die störenden Chloride fällt man durch überschüssige $AgNO_3$-Lösung, zentrifugiert und bestimmt das Mangan in der überstehenden Flüssigkeit. Bei 200—400facher Chloridmenge konnten so mehrere Hundertstel *mg* Mn auf 3—4% genau bestimmt werden (Tabellen im Original).

Zur Schnellmikrobestimmung des Eisens benutzt I. M. Korenman[1] die Gelb- bis Orangefärbung, die Ferri- und Ferro-Salze mit Sulfosalicylsäure in ammoniakalischem Medium geben[2]). Bereitung des Standards: Etwa 1.75 *g* $Fe^{\cdots}$-freien Mohrschen Salzes werden in 250 *ccm* ausgekochtem, mit Schwefelsäure schwach angesäuertem Wasser gelöst. Der Fe-Gehalt dieser Lösung ist mikromanganometrisch zu bestimmen. Von der Stammlösung wird ein 25 *mg* Fe enthaltendes Volumen in einem 250 *ccm*-Meßkolben mit 2.5 *g* Sulfo-

*) Nach der weiter unten beschriebenen Modifikation ausgeführt. — [1]) Mikrochemie **15**, 315 (1934). — [2]) L. Lorber, Biochem. Ztschrft. **181**, 391 (1927); vergl. diese Ztschrft. **74**, 474 (1928).

salicylsäure und etwa 75 *ccm* 10%igem Ammoniak versetzt und mit Wasser zur Marke aufgefüllt. 1 *ccm* = 0,1 *mg* Fe. — Man kann zur Bereitung auch eine Ferrisalzlösung verwenden, die mit Sulfosalicylsäure unter den obenerwähnten Bedingungen denselben Farbton gibt. Erfassungsgrenze 1 γ $Fe^{\cdot\cdot}$ oder $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$/*ccm*. — Ausführung: In eine Reihe von Probiergläsern gleichen Durchmessers mit 5 *ccm*-Marken wird je ein gemessenes Volumen einer Reihe von Probelösungen (nicht mehr als je 3 *ccm*) gebracht. In eines der Reagensgläser kommen 1—2 *ccm* Wasser. Dann gibt man in alle Röhrchen je 0,5 *ccm* 10%ige wäßrige Sulfosalicylsäurelösung und je 1,5 *ccm* 10%iges Ammoniak. Alle Röhrchen werden mit Wasser auf 5 *ccm* nachgefüllt. Die Probelösungen färben sich gelb, die Leerprobe bleibt farblos. In letztere läßt man aus einer Mikrobürette Fe-Standard bis zur Farbgleichheit mit der schwächsten Lösung einlaufen; nun schreitet man zur nächst stärkeren Lösung vor usw. Aus dem Verbrauch der Standardlösung läßt sich der Fe-Gehalt der Probeflüssigkeiten berechnen. (Siehe Original.) Fehler rund 1,5%. — NH_4-, Ca-, Zn-, Al-, Ag-Salze im Überschuß, geringe Mengen von Co-, Ni-Salzen, Chloriden, Nitraten, Sulfaten Phosphaten, Oxalaten, Citraten und Rhodaniden beeinträchtigen die Genauigkeit nicht. Salze der Wein-, Fluß-, Blausäure sowie Cu-, Mn-, Cr- und Pb-Salze stören.

A. Quartaroli[1]) verwertet seinen Mg-Nachweis[2]) zur quantitativen Schätzung des Mg-Gehaltes. Die Arbeit enthält, wenigstens in der Form, in der sie dem Berichterstatter allein zugänglich war, so viele Unklarheiten, daß wir von einem Bericht absehen müssen.

P. Haas.

(Der Bericht wird fortgesetzt.)

Nachweis und Bestimmung der Halogene. K. Bambach und T. H. Rider[3]) berichten über die vorzügliche Eignung des von I. M. Kolthoff, W. M. Lauer und C. J. Sunde[4]) eingeführten Dichlorfluoresceins als Adsorptionsindikator bei der argentometrischen Titration von Chlorid, Bromid und Jodid, auch wenn die Lösung bis zu 75% Alkohol enthält, wie es beim Vorliegen organischer Hydrochloride vorkommen kann. Man fügt zu je 10 *ccm* der wäßrigen oder alkoholischen Lösung, die ganz oder annähernd neutral sein muß, einen Tropfen einer 0,1%igen Lösung von Dichlorfluorescein in 70%igem Alkohol hinzu und titriert mit 0,05 n-Silbernitratlösung, bis der koagulierte Silberniederschlag eine deutliche Rosafärbung zeigt. Ein Überschuß von Silbernitrat färbt die ganze Flüssigkeit rosa. Helles Licht ist wegen der störenden Dunkelfärbung der Halogensilber-Verbindungen zu vermeiden.

Bei der Chloridtitration nach Volhard stört bekanntlich die Umsetzung des gefällten Silberchlorids mit dem zugesetzten Rhodanid, weshalb nach dem üblichen Verfahren das ausgefallene Silberchlorid abfiltriert werden muß. Es fehlt nicht an Versuchen, diese Erschwerung

[1]) Annali Chim. Appl. **24**, 383 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1277 (1935). A. Quartaroli, Annali Chim. Appl. **15**, 32 (1925); vergl. diese Ztschrft. **69**, 247 (1926). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **104**, 292 (1936). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 165 (1935). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **82**, 376 (1930).

zu umgehen, hingewiesen sei hier nur auf die Arbeit von M. B. Stschigol[1]). Der dort empfohlene Zusatz von Toluol oder Benzol hat den Nachteil, die Lichtzersetzung des Silberchlorids stark zu beschleunigen. J. R. Caldwell und H. V. Moyer[2]) schlagen nun einen Zusatz von Nitrobenzol vor. Sie finden, daß in Gegenwart von Nitrobenzol sowohl die Umsetzung des Silberchlorids mit Rhodanid unterbleibt als auch das Dunkeln des Niederschlages weitgehend verhindert wird. Man verfährt wie folgt: Zur salpetersauren Lösung des Chlorids gibt man 1 *ccm* Nitrobenzol für je 0.05 *g* Chlorid. Nach dem Zufügen der Silbernitratlösung (in geringem Überschuß) schüttelt man das verschlossene Gefäß kräftig durch. Der Niederschlag ballt sich zusammen, die überstehende Flüssigkeit ist oft noch durch emulgiertes Nitrobenzol getrübt. Nach dem Zusatz von 1 *ccm* Eisenalaunindikator wird mit Rhodanidlösung titriert. Gewöhnlich erscheint die Lösung kurz vor dem wahren Endpunkt vorübergehend rosa gefärbt. Die Färbung verschwindet wieder, wahrscheinlich, weil nun die letzten Spuren adsorbierten Silbernitrates vom Niederschlag abgegeben werden. Die nächsten Tropfen bewirken endgültige Rotfärbung, die dann mindestens 10 Minuten lang bestehen bleibt.

V. A. Willson[3]) stellte fest, daß in verdünnter, schwach essigsaurer Lösung Thiosulfat durch Hypochlorite vollkommen zu Sulfat oxydiert wird, wobei für 1 Mol. Thiosulfat 8 Äquivalente Chlor verbraucht werden. Diese Reaktion kann also zur direkten Titration von Hypochlorit mit Natriumthiosulfat benutzt werden. Der Endpunkt wird daran erkannt, daß beim Tüpfeln auf Kaliumjodid-Stärkepapier keine Blaufärbung mehr auftritt. Wenn man bei einer Temperatur von 20—25° arbeitet, sind die Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit denen, die durch Arsenit erhalten werden. Die gegen Chlor 0,1 n-Natriumthiosulfatlösung stellt man sich her, indem man sie gegen eine Jodlösung, die im Liter 1,5865 *g* Jod enthält, einstellt.

Man kann nach den Angaben von H. R. Offord[4]) 0,1 *mg* und mehr Chlorat im *ccm* neben der 1000fachen Menge Chlorid rasch dadurch nachweisen, daß man einige Tropfen der schwach sauren oder neutralen Lösung auf ein mit 3 n-Ammoniumrhodanidlösung getränktes und getrocknetes Papier bringt. Trocknet man nun die Streifen 5—10 Minuten lang im Trockenschrank bei 95—105°, so zeigt ein in der Hitze sichtbarer, gelber Fleck (aus Kanarin $H_6C_8N_8S_7O$, Pseudothiocyansäure $HC_3N_3S_3$ und anderen Oxydationsprodukten bestehend) die Gegenwart von Chlorat an. Freie Halogene, Bromat, Jodat, Hypohalogenite, Persulfate, Peroxyde und Cuprisalze stören die Reaktion.

Eine von G. G. Longinescu und E. I. Prundeanu[5]) veröffentlichte Methode zur Bestimmung des Broms in Gegenwart von Chlorid, setzt das Brom mit Wasserstoffperoxyd in Freiheit, bindet es an Petroleum, reduziert dann die dadurch bromierten ungesättigten Kohlenwasserstoffe

[1]) Diese Ztschrft. **91**, 182 (1933). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 38 (1935). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 44 (1935). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 93 (1935). — [5]) Bull. Sect. scient. Acad. Roum. **17**, Nr. 3—4 (1935).

des Erdöls in amylalkoholischer Lösung mit metallischem Natrium und setzt das gebildete Natriumbromid mit Silbernitrat um. Die gewonnenen Ergebnisse sind gut. 10 *ccm* der Bromidlösung werden in einem Scheidetrichter mit 100 *ccm* Petroleum, 5—6 *ccm* konz. Schwefelsäure und 2—3 *ccm* Perhydrol vermischt. Man schüttelt 3 Minuten lang kräftig durch, wobei man möglichst in hellem Licht arbeitet, um die Bromierung der Kohlenwasserstoffe zu beschleunigen. Der Endpunkt der Reaktion wird nach 20 Minuten bis $^1/_2$ Stunde erreicht und ist an der Entfärbung der vorher gelblichen Lösung kenntlich. Man kühlt unter der Wasserleitung ab, läßt durch das Rohr des Trichters noch etwas konz. Schwefelsäure und Perhydrol einsaugen, um zu sehen, ob die Reaktion vollständig war, schüttelt wieder um und läßt die wäßrige Flüssigkeit nach dem Absitzen ab. Man wäscht 3mal mit destilliertem Wasser nach, wobei man jedesmal kräftig durchschüttelt, und fällt in der vereinigten wäßrigen Flüssigkeit nach dem Verkochen des Wasserstoffperoxyds und nach Ansäuern mit Salpetersäure das Chlorid mit Silbernitratlösung. Zu dem Petroleum im Scheidetrichter gibt man nun 40 *ccm* Amylalkohol, mischt durch und wirft nach und nach in erbsengroßen Anteilen 2 *g* Natrium hinein. Dann fügt man dem Inhalt des Trichters 10 *ccm* Wasser zu, hält gut geschlossen und schüttelt um. Man läßt dann das Wasser ab, gibt erneut etwa 2 *g* Natrium zu und wiederholt das Verfahren 3mal. Das Waschwasser, das jetzt alles gebildete Natriumbromid enthält, wird auf dem Wasserbad erhitzt, bis die auf der Oberfläche bemerkbare ölige Schicht weggedampft ist, und vorsichtig mit konz. Salpetersäure angesäuert. Dann fällt man in der üblichen Weise das Bromid mit Silbernitrat und trocknet es bei 130°.

Zur raschen, annähernden Brombestimmung in einer Sole versetzt I. E. Orlow[1]) die angesäuerte Flüssigkeit mit frisch dargestellter 0,025 n-KOCl-Lösung, bis die Braunfärbung nicht mehr zunimmt. Das freie Brom wird durch Erwärmen vertrieben, dann gibt man weitere Anteile von je 0,3—0,5 *ccm* Hypochloritlauge zu und entfernt das Brom nach jedem Zusatz durch eingeleitete Luft. Ruft ein neuer Zusatz von Hypochlorit keine Gelbfärbung mehr hervor, so nimmt man als Endpunkt das Mittel der vorletzten und vorvorletzten Ablesung an. Als genaueres Verfahren schlägt Orlow die bekannte 2malige Destillation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung vor[2]). C. Mahr.

Bestimmung der Alkalien. Das von E. Kahane[3]) ausgearbeitete Verfahren zur Bestimmung des Natriums als Natrium-Magnesium-Uranylacetat wurde von F. Kögler[4]) nachgeprüft. Die Vorzüge dieser Methode gegenüber den älteren Vorschriften wurden bestätigt. Besondere Vorzüge der Arbeitsweise von Kahane sind die kurze Fällungszeit und die leichte Filtrier- und Auswaschbarkeit der Niederschläge. Im Gegensatz zu Kahane fand aber Kögler, daß bereits kleine Kalium-

[1]) Chem. Pharm. Ind. (russ.) **5**, 25 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 81 (1935). — [2]) Siehe auch I. E. Orlow, O. Kirjanowa und T. Ksenofontowa, vergl. diese Ztschrft. **99**, 433 (1934). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **86**, 326 (1931); **99**, 130, 131 (1934). — [4]) Angew. Chem. **48**, 561 (1935).

mengen die Natriumbestimmung stören, dagegen konnte die Feststellung von Kahane, daß Ammonium- und Calciumsalze selbst bei großem Überschuß keinen Einfluß auf die Genauigkeit der Bestimmung ausüben, bestätigt werden. Bariumchlorid und -nitrat verursachen bei mehr als 10fachem, die entsprechenden Strontiumsalze erst bei mehr als 25fachem Überschuß größere Abweichungen, wodurch die Befunde von F. Alten, H. Weiland und E. Hille[1]) widerlegt werden. Übrigens können auch Eisen- und Aluminiumchloride und -nitrate in großem Überschuß ohne Schaden bei der Bestimmung zugegen sein. Bei diesen Bestimmungen ist dann aber auf gutes Auswaschen der Niederschläge zu achten. Da nun bei der Abscheidung des Kaliums als Perchlorat, die nach dem oben Gesagten nötig ist, die Metalle in Perchlorate übergeführt werden, untersuchte Kögler auch den Einfluß der Perchlorate auf die Natriumbestimmung. Es ergab sich, daß nur Calciumperchlorat nicht stört. Eisen-, Aluminium- und Strontiumperchlorat bis zu etwa 50fachem Überschuß verursachen einen Fehler, der gefundene Wert liegt 1—2% über dem Sollwert. Diese Abweichung kann bei technischen Analysen unter Umständen in Kauf genommen werden. Völlig falsche Werte ergibt die Anwesenheit von Bariumperchlorat, das seinerseits mit Uranylacetat einen in Alkohol schwer löslichen Niederschlag gibt. Diese Fehler können dadurch vermieden werden, daß man die störenden Kationen mit Ammoniak, bezw. Ammoncarbonat ausfällt. Bei großen Niederschlagsmengen empfiehlt sich eine Wiederholung der Fällung, um eingeschlossenes Natrium noch zu erfassen. Als Beispiel für die Arbeitsweise sei die Bestimmung des Natriums in hochprozentigem Chlorkalium erläutert: 10 *g* des Salzes werden in 250 *ccm* Wasser gelöst. Von dieser Lösung versetzt man 20 *ccm* mit 6 *ccm* 20%iger Überchlorsäure und raucht vorsichtig ab. Der Rückstand wird mit überchlorsäurehaltigem Alkohol (12 *ccm* 20%ige Überchlorsäure auf 1000 *ccm* Alkohol) angerieben und filtriert. Das auf dem Filter befindliche Kaliumperchlorat wird nochmals in Wasser gelöst; die Lösung wird mit 0,5 *ccm* Überchlorsäure abgeraucht und wie oben behandelt. Die vereinigten Filtrate werden mit verdünntem Ammoniak neutralisiert und zur Trockne gedampft. Der Rückstand wird mit 5 *ccm* Wasser aufgenommen und bei 20° nach E. Kahane[2]) mit alkoholischer Magnesium-Uranylacetatlösung gefällt. Die Fällung ist bereits nach $^1/_2$ Stunde quantitativ. Man dekantiert und wäscht mit Reagens und 2mal mit 95%igem Alkohol, trocknet bei 110° und wägt. Die erhaltenen Resultate sind befriedigend. Enthält das zu untersuchende Salz größere Mengen Sulfate, so müssen diese, wegen der Schwerlöslichkeit des Natriumsulfats in Alkohol, abgeschieden werden. Die Abtrennung erfolgt durch Fällung mit Bariumchlorid in der Hitze; der Bariumüberschuß wird, zusammen mit etwa vorhandenem Phosphat, durch Ammoniakzusatz, schließlich mit Ammoncarbonat gefällt. Ist Phosphorsäure allein anwesend, so fällt man diese mit Calciumchlorid aus, wobei man das Filtrat ohne Rücksicht auf den Calciumüberschuß in der beschriebenen Weise mit Überchlorsäure

[1]) Mitt. Kali-Forschungs-Anstalt **75**, 11 (1933); vergl. diese Ztschrft. **100**, 44 (1935). — [2]) a. a. O.

behandeln kann. Größere Niederschlagsmengen sollen zur Vermeidung von Natriumverlusten möglichst noch einmal umgefällt werden.

Eine von R. S. Barnett[1]) angegebene Arbeitsweise zum Nachweis und zur Bestimmung von Alkalien in erdalkalihaltigen Rückständen, z. B. bei der Fettveraschung, gründet sich auf die Wasserlöslichkeit der Alkalioleate, und die Unlöslichkeit der Erdalkalioleate. Der heiße, wäßrige Auszug der Asche wird zu einer heißen, alkoholischen Ölsäurelösung gegeben, bis die Mischung gegen Phenolphthalein alkalisch ist. Der Alkoholgehalt soll stets über 50% liegen. Nach dem Vertreiben des Alkohols wird der wäßrige Rückstand mit der 5fachen Menge Wasser verdünnt, worauf die Erdalkaliseifen abfiltriert werden. Ist das Filtrat fähig zu schäumen, und gibt es mit Bariumchlorid einen weißen Niederschlag, so liegt Alkali als Hydroxyd, bezw. Carbonat, vor. Die in der Arbeit weiter angegebene volumetrische Bestimmung der in Sulfate übergeführten Alkalien durch Umsetzen mit Bariumhydroxyd, Ausfällen des Bariumüberschusses mit Ammoniumcarbonat, Verkochen des Ammoncarbonatüberschusses und Titrieren des Alkalis mit 0,1 n-Säure bietet nichts Neues.

Bei der üblichen Kaliumbestimmung nach B. Kramer und F. F. Tisdall[2]) wird der Kalium-Kobaltinitritniederschlag mit Permanganat titriert. H. Riehm[3]) schlägt statt dessen vor, den Niederschlag in 27%iger Salzsäure zu lösen, die Farbstärke der erhaltenen Kobaltchlorürlösung mit Lösungen bekannten Kobaltgehaltes zu vergleichen und daraus den Kaliumgehalt zu berechnen. 5 *ccm* der zu untersuchenden Lösung werden mit 2,5 *ccm* Natrium-Kobaltinitritlösung versetzt, über Nacht stehen gelassen und dann zentrifugiert. Die Flüssigkeit wird so weit wie möglich (bis auf etwa 0,1 *ccm*) abgesaugt, der Niederschlag wird einmal mit 10 *ccm* Wasser gewaschen und zentrifugiert; das Wasser wird abgesaugt. Der geringe zurückbleibende Rest des Reagenses soll gerade den Verlust durch das Auswaschen decken. Zum Niederschlag gibt man 0,1 *ccm* 27%ige Salzsäure, dampft fast zur Trockne ein, nimmt mit 27%iger Salzsäure auf und vergleicht mit einer Reihe von Lösungen, die bekannte $CoCl_2$-Mengen, etwa gleiche NaCl-Mengen und ebenfalls 27% Salzsäure enthalten. Die Bestimmungen sind sehr rasch durchführbar, die Vergleichslösungen in zugeschmolzenen Röhren unbegrenzt haltbar. C. S. Piper[4]) warnt in Ergänzung seiner vor kurzem besprochenen Veröffentlichung[5]) vor einem Ammoniumgehalt des Natrium-Kobaltinitritreagenses, der gelegentlich Störungen beim Arbeiten nach seiner Vorschrift bewirkte. Versuche von H. W. Lohse[6]) bestätigen erneut, daß die Zusammensetzung des Kaliumkobaltnitrits nach den Fällungsbedingungen wechselt. Der Verfasser fand, daß der Gehalt in jedem Fall innerhalb der durch die Formeln $KNa_2[Co(NO_2)_6]$ und $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ festgelegten Grenzen liegt.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 183 (1935). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **74**, 157 (1928). — [3]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **39**, 309 (1935). — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. **54**, 157 T (1935). — [5]) Journ. Soc. Chem. Ind. **53**, 392 T (1934); vergl. diese Ztschrft. **103**, 214 (1935). — [6]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 272 (1935).

W. van Tongeren[1]) bereitet die für den Silicataufschluß nach Lawrence Smith nötige Mischung in der Weise, daß er zu 0,5 *g* der Probe im Achatmörser 0,5 *g* alkalifreies, mit Salzsäure fast zersetztes Calciumcarbonat zufügt, verreibt und die weitere Mischung mit 4 *g* $CaCO_3$ und NH_4Cl unter Zufügung von Alkohol bis zur teigartigen Konsistenz durchführt. Beim Abrauchen von Ammonchlorid bedeckt er den Platintiegel mit einem Uhrglas, um Verluste an Alkalichlorid zu vermeiden.

C. Mahr.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Von

O. Frhr. v. Lupin.

Phenole. G. Revillon[2]) beschreibt Unterscheidungsreaktionen zwischen Resorcin und Hexylresorcin: 0,05 *g* Hexylresorcin in 2 *ccm* Wasser geben mit 4 *ccm* Denigès' Reagens[3]) einen weißlichen Niederschlag, der in überschüssigem Reagens teilweise löslich ist. Eine Lösung von 0,5 *g* Saccharose, in 5 *ccm* Salzsäure gibt beim Kochen mit wäßriger 0,1—0,2%iger Hexylresorcinlösung eine gelbrote Färbung, die in Gelb umschlägt (Resorcin: dunkelrote Lösung). Eisenalaun und Eisenperchlorat geben mit Hexylresorcin Opalescenz (Resorcin: violette Färbung). Beim Unterschichten von 4 *ccm* 2—3%iger alkoholischer Hexylresorcinlösung mit 1 *ccm* Natronlauge bildet sich nach einigen Minuten ein rosafarbener Ring (Resorcin: grüner Ring). Ein Hexylresorcinkrystall löst sich sofort in 2 *ccm* formaldehydhaltiger Schwefelsäure unter Orangefärbung (Dichromatfarbe) (Resorcin färbt, ohne sich zu lösen, die Säure gelb bis orange. 0,2 *ccm* wäßrige Methylglyoxallösung geben mit 0,1 *ccm* 2—3%iger wäßriger Hexylresorcinlösung Rosafärbung (Resorcin gibt Dichromatfarbe).

P. K. Bose[4]) gibt ein neues Verfahren für den Nachweis einiger Polyoxyphenole an, welches auf die Beobachtung der Reduktion von o-Dinitrobenzol durch reduzierende Zucker zurückgeht. Es besteht also ein gewisser Parallelismus zwischen Fehlingscher Lösung und o-Dinitrobenzol. Der Verfasser hat geprüft, ob diese Ähnlichkeit nur auf Kohlenhydrate beschränkt ist. Es zeigte sich nun, daß zum positiven Ausfall wenigstens zwei OH-Gruppen in o- oder p-Stellung vorhanden sein müssen, wie in Pyrogallol, Gallussäure, Gerbsäure, auch in Catechin und Quercetin. Die Reaktion kann auch zum Nachweis des o-Dinitrobenzols dienen.

A. Sagorskich[5]) gibt eine Farbreaktion auf Salicylsäure und ihre Derivate an, die darin besteht, daß mit einer Lösung von

[1]) Chem. Weekbl. **32**, 224 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 406 (1935). — [2]) Bull. de la soc. de chim. biol. **16**, 305 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1962 (1934). — [3]) Angaben über die Zusammensetzung des Reagenses werden in dem uns allein zugänglichen Referat nicht gemacht. — [4]) Journ. Indian Chem. Soc. P. C. Rây Commemor **65/66** (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 2710 (1933). — [5]) Chem. pharm. Ind. 1932, S. 377; durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 3167 (1933).

1 *g* Ammonmolybdat in 100 *ccm* konz. Schwefelsäure Salicylsäure und ihre Salze eine violette, Aspirin (Acetylsalicylsäure) zunächst eine blaue, dann violette und Salol (Salicylsäurephenylester) eine zunächst dunkelviolette, dann olivgrüne Färbung gibt.

N. N. Woroshzow jun.[1]) teilt zur Bestimmung von Phenol in Phenolschmelzen mit, daß vor der bromometrischen Bestimmung die Sulfite mit 10%iger Bariumchloridlösung ausgefällt werden müssen (auf 10 *ccm* 15—30 *g* Phenol im Liter enthaltende Lösung 10 *ccm* Bariumchloridlösung).

M. M. Schemjakin[2]) berichtet über eine acidimetrische Methode zur Phenolbestimmung in der Schmelze. Das erhaltene Tribromphenol wird in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Kochsalz mit 0,1 n-Natronlauge im Überschuß versetzt (40—50°); dann wird mit 0,1 n-Salzsäure gegen Methylorangepapier zurücktitriert. Harze, Diphenyläther und andere Beimengungen außer Polyoxybenzolen stören nicht.

I. M. Kolthoff[3]) (mit J. J. Lingane) gibt eine analytische Anwendbarkeit der Bromsubstitution in Phenolen bekannt. 1. Gewichtsanalytisch: Man pipettiert 10 *ccm* der etwa 0,1 m-Phenollösung in 40 *ccm* gesättigtes Bromwasser, das 1 *g* Na-Acetat enthält, und läßt 5—10 Minuten unter Umschwenken stehen. Der Niederschlag (Tribromphenolbromid) wird in einem Glasfiltertiegel gesammelt, mit verdünntem Bromwasser gewaschen, im Vakuumexsiccator getrocknet und gewogen. 2. Acidimetrisch: Verfahren wie oben bis einschließlich Auswaschen des Niederschlags. Das Filtrat wird mit 2 *g* Mercurochlorid versetzt, bis zum Verschwinden des Broms geschüttelt und mit 0,1 n-Lauge titriert (Bromkresolgrün). Blinde Probe mit 40 *ccm* Bromwasser. 3. Jodometrisch: Zu 5—10 *ccm* der etwa 0,1 m-Phenollösung gibt man 1 *g* Na-Acetat und 20—40 *ccm* gesättigtes Bromwasser und läßt unter Umschwenken 5—10 Minuten stehen, filtriert und wäscht den Niederschlag 5mal mit je 5 *ccm* Wasser aus. Der Niederschlag wird in einen Erlenmeyerkolben mit Glasstopfen gespült. Zur Suspension setzt man 5—10 *ccm* Kaliumjodidlösung zu, läßt 10 Minuten stehen und titriert mit 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung. In allen Fällen ist frisch bereitetes Bromwasser zu verwenden. Die Resultate liegen bei der ersten Methode 2% niedriger, bei der zweiten 1—2% höher, bei der dritten 2% niedriger als die theoretischen.

M. Beukema-Goudsmit[4]) liefert einen Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Phenols der Salicylsäure und der Kresole und beschreibt die dabei auftretenden Produkte. Einige Verfahren zur Bestimmung der genannten Verbindungen werden nachgeprüft. Die Phenolbestimmung nach W. F. Koppeschaar[5])

[1]) Anilinfarben-Ind. (russ.) **4**, 166 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3151 (1934). — [2]) Anilinfarben-Ind. (russ.) **3**, 403 (1933); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 116 (1935). — [3]) Pharm. Weekbl. **69**, 1147 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 3752 (1932). — [4]) Pharm. Weekbl. **71**, 380 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1813 (1934). — [5]) Diese Ztschrft. **15**, 233 (1876).

liefert auch bei Phenolkonzentrationen bis herab zu 0,0005% brauchbare Werte, wenn mit Blindversuch und nur geringem Kaliumjodidüberschuß gearbeitet wird. Bei der Bestimmung von Salicylsäure in ihrem Natriumsalz nach Ph. Ned. V. wurden zuweilen fehlerhafte Werte erhalten, die ihren Grund in unvollständiger Umsetzung hatten. Es wurde ein entsprechender Abänderungsvorschlag zu obiger Vorschrift gemacht. Das Verfahren zur Phenolbestimmung von J. Messinger[1]) gibt in der angegebenen Form mit 6 Mol. Natronlauge auf 1 Mol. Phenol und bei 50—75° unter Bildung eines roten Niederschlags [3, 5, 3′, 5′-Tetrajoddiphenochinon (4,4′)] gute Werte; ebenso bei 9 Mol. Natronlauge, nicht aber in seiner ursprünglichen Form[2]) mit 3 Mol. Natronlauge. m-Kresol läßt sich sowohl nach Koppeschaar als auch nach Messinger bestimmen; nach jenem Verfahren werden noch bei nur 163,9 *mg* m-Kresol in 1 *l* Wasser im Mittel 99,7% gefunden. o- und p-Kresol lassen sich weder nach den beiden genannten Verfahren bestimmen, noch nach P. W. Danckwortt und G. Siebler[3]) oder H. Ditz und F. Cedivoda[4]). Nach dem Messinger-Verfahren entsteht bei m-Kresol aller Wahrscheinlichkeit nach 3, 5, 3′, 5′-Tetrajod-2,2′-dimethyldiphenochinon (4,4′), bei o-Kresol ein in Schwefelkohlenstoff löslicher Niederschlag, bei p-Kresol eine amorphe, harzige Masse. O. Frhr. v. Lupin.

Aldehyde. J. Eury[5]) beschreibt eine volumetrische Bestimmung des Formaldehyds in Gegenwart von Sulfiten. 50 *ccm* 10%ige, mit 1% Natriumcitrat versetzte Natriumsulfitlösung, 15 *ccm* einer etwa 29%igen Natronlauge, 50 *ccm* einer 27%igen Quecksilberchloridlösung und eine 0,08—0,1 *g* Formaldehyd entsprechende Probe werden in der angegebenen Reihenfolge gemischt, ¼ Stunde unter mehrmaligem Schütteln stehengelassen, auf 250 *ccm* aufgefüllt. Nach dem Absetzen wird das Quecksilber abfiltriert; in 2 × 100 *ccm* des Filtrats wird das Quecksilber nach der vom Verfasser ausgearbeiteten Modifikation des Denigès-Verfahrens[6]) bestimmt. Hieraus ergibt sich die Menge des zu Metall reduzierten Quecksilbers, von dem 200 Gewichtsteilen = 30 Gewichtsteilen Formaldehyd sind. Die Methode ist genau.

M. Levy[7]) beschäftigt sich mit der Acidität des Formaldehyds und dem Endpunkt der Formoltitration. Der Verfasser fand für die scheinbare Dissoziationskonstante den Wert $p K'' f = 12{,}87^{30°}$; bei der Formoltitration ergeben sich die genauesten Resultate, wenn vorher neutralisiertes Formalin ($p_H = 7$) benutzt und die Formaldehydkonzentration so gewählt wird, daß sie am Schluß der Titration 6—9% beträgt, und wenn eine möglichst hohe Aminosäurekonzentration angewendet

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **61**, 237 (1900); vergl. diese Ztschrft. **42**, 192 (1903). — [2]) J. Messinger und G. Vortmann, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **23**, 2753 (1890); vergl. diese Ztschrft. **31**, 220 (1892). — [3]) Arch. der Pharm. **264**, 439 (1926); vergl. diese Ztschrft. **78**, 226 (1929). — [4]) Ztschrft. f. angew. Chem. **12**, 873, 897 (1899); vergl. diese Ztschrft. **40**, 490 (1901). — [5]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **19**, 261 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2256 (1934). — [6]) Angaben hierüber werden in dem Referat im Chem. Zentrbl. nicht gemacht. — [7]) Journ. of Biol. Chem. **105**, 157 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1813 (1934).

wird. Ist die Konzentration der Aminosäure im Endvolumen 0,1 m, so liegt der Endpunkt der Titration bei $p_H = 9{,}1$. Eine Blindwertbestimmung ist nicht notwendig.

P. P. T. Sah und H.-H. Lei[1]) berichten über das p-Tolylsemicarbazid als Reagens für die Identifizierung von Aldehyden und Ketonen. Die Verfasser haben gefunden, daß das p-Tolylsemicarbazid ein sehr geeignetes Mittel zur Unterscheidung der Aldehyde darstellt. Die Schmelzpunktskurve der 4-p-Tolylsemicarbazone der aliphatischen Aldehyde von C_2 bis C_{10} ist eine Zickzacklinie und läßt daher die Nachbarglieder der Reihe leicht unterscheiden. Die Schmelzpunkte der 4-p-Tolylcarbazone des n- und Isobutyraldehyds, von n-Hexaldehyd und n-Heptaldehyd, Benzaldehyd und Furfurol sind verschieden, zum Unterschied von den entsprechenden 4-Phenylsemicarbazonen. Anschließend wird eine große Anzahl von derartigen Semicarbazonen mit ihren Eigenschaften angeführt.

S. Hähnel und Britta Holmberg[2]) berichten über Studien zur colorimetrischen Aldehydbestimmung. Sie untersuchen die Verschiebung des Absorptionsmaximums von Fuchsinlösungen durch die Gegenwart von Salzsäure. Für eine bestimmte Fuchsinkonzentration ergab sich bei Verdreifachung des Salzsäuregehaltes eine Verschiebung des Maximums um 18 $m\mu$. Die auf Zusatz von Natriumacetat oder Alkohol auftretende Färbung der Fuchsinbisulfitlösungen beruht auf einer p_H-Verschiebung durch diese Zusätze mit folgender Rückbildung des Fuchsins. Durch Messung des Absorptionsspektrums läßt sich sicher entscheiden, ob eine auftretende Färbung mit Fuchsinbisulfit von wieder gebildetem Fuchsin herrührt oder darauf beruht, daß das Fuchsin mit Aldehyd oder irgend einem anderen Stoff reagiert hat. Ein Acetatgehalt bis 1,8 g/l verursacht keinen nennenswerten Fehler. Bei der Bestimmung des Aldehyds in Spirituosen, die Zucker und Farbstoffe enthalten, muß der Aldehydbestimmung eine Destillation vorausgehen[3]). Der Aldehydgehalt des Kognaks steigt mit der Qualität der Ware. Rum besitzt einen niedrigen Aldehydgehalt, während der von Arrak wesentlich höher ist.

F. Thompson[4]) berichtet über die Bestimmung kleiner Mengen Formaldehyd in Mischungen. Er verfährt wie folgt: 20 g der Probe, 25 ccm Wasser und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure werden einer schnellen Wasserdampfdestillation unterworfen (etwa 110 Tropfen je Minute bei gleichbleibendem Flüssigkeitsvolumen im Destillationskolben) dabei werden 300 ccm Destillat aufgefangen. In je einen 50 ccm-Meßkolben (I und II) gibt man 9 ccm 0,1 n-Silbernitratlösung und 6 Tropfen konz. Salpetersäure, in I außerdem überschüssige etwa 0,1 n-Kaliumcyanidlösung. Nach dem Auffüllen von I mit Wasser, Mischen und Filtrieren

[1]) Journ. Chin. Chem. Soc. **2**, 167 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3016 (1934). — [2]) Svensk Kemisk Tidskrift **46**, 45 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1859 (1934). — [3]) Bei Gegenwart von Säure ist das unzulässig; vergl. W. Fresenius und L. Grünhut, diese Ztschrft. **60**, 457 (1921). Die Redaktion. — [4]) Chemist and Druggist **121**, 523 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 935 (1935).

versetzt man 25 *ccm* Filtrat mit 5 *ccm* Ferrialaunlösung und titriert das Silbernitrat mit 0,1 n-Ammonrhodanidlösung zurück (Kontrollversuch). Der Verbrauch sei a *ccm*. Zu 25 *ccm* obigen Destillats gibt man die gleiche Menge etwa 0,1 n-Kaliumcyanidlösung wie vorhin und gießt diese Mischung in II, füllt mit Wasser auf, mischt, filtriert und gibt zu 25 *ccm* Filtrat 5 *ccm* Ferrialaunlösung und titriert mit 0,1 n-Ammonrhodanidlösung. Verbrauch b *ccm*. Formaldehyd in % = (b − a).0,1.3,6. Das Verfahren beruht auf der Bildung der mit Silbernitrat nicht reagierenden Verbindung KCN.HCHO. O. Frhr. v. Lupin.

Aceton. Über die jodometrische Bestimmung des Acetons berichten W. H. Hatcher und J. F. Horwood[1]). Gemische von Aceton, Natronlauge und Jod ließ man längere Zeit in wäßriger Lösung aufeinander einwirken, darauf wurde mit verdünnter Schwefelsäure eben angesäuert und sofort mit Thiosulfat titriert. Ein Variieren der Bedingungen und Komponenten hatte folgendes Ergebnis: 1. Unter günstigen Bedingungen erfolgt schnelle Reaktion, 2. bei einer Alkalikonzentration von weniger als 0,048 n hört nach einiger Zeit die Jodaufnahme auf. Die Reihenfolge der Reagenzienzugabe ist wichtig. Bei obigen Versuchen war dieselbe immer Aceton, Natronlauge, Jod (A). Bei der Reihenfolge Aceton, Jod, Natronlauge (B) wurde die Vollständigkeit der Reaktion außerordentlich verzögert und bei der Reihenfolge Natronlauge, Jod, Aceton (C) niemals erreicht. Die Gesamtreaktion wird durch die bekannte Gleichung wiedergegeben:

$$CH_3.CO.CH_3 + 4\,NaOH + 3\,J_2 = CHJ_3 + CH_3.COONa + 3\,NaJ + 3\,H_2O.$$

Dabei spielen sich folgende Einzelreaktionen ab:

1. $2\,K^{\cdot} + 2\,J' + J_2 \rightleftarrows 2\,K^{\cdot} + J' + J_3'$;
2. $J_2 + OH' \longrightarrow JOH + J'$ oder $J_3' + OH' \longrightarrow JOH + 2\,J'$;
3. $3\,J_2 + 6\,OH' \longrightarrow JO_3' + 5\,J' + 3\,H_2O$;
4. $CH_3.CO.CH_3 \rightleftarrows CH.C(OH) = CH_2$.

Reaktion 3 verläuft viel langsamer als die anderen Reaktionen. Bei Reihenfolge A wird das Aceton proportional der Alkalikonzentration enolisiert, gleichlaufend bildet sich JOH und vervollständigt die Reaktion durch Jodierung, Oxydation und Spaltung der Kette an der Doppelbindung; bei 0,0008 *g* Mol. Aceton, 0,048 *g*-Mol. Natronlauge, 0,016 *g*-Äquivalent Jod im Liter und 25° ist die Reaktion in 10 Minuten fast vollständig. Bei Reihenfolge B wirken die beiden Hauptreaktionen 2 und 4 einander entgegen, indem die schnelle Bildung von JONa die für die Enolisierung wichtige Natronlauge teilweise entfernt. Bei Reihenfolge C ist Reaktion 2 schon im Gang bevor das Aceton zugegeben wird.
O. Frhr. v. Lupin.

Alkohole. C. L. M. Brown[2]) beschreibt ein Verfahren zum Nachweis von Methyl-, Isopropyl- und Amylalkohol in Äthylalkohol. Es können nachgewiesen werden $> 1\%$ Methyl-, $> 1‰$ Isoprophyl- und $> 1‰$ Amylalkohol, wenn man in 10 *ccm* 0,1 *g* Vanillin

[1]) Canad. Journ. Res. **11**, 378 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 602 (1935). — [2]) Pharm. Journ. **133** ([4] 79), 560 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 758 (1935).

löst und 3 *ccm* Schwefelsäure zusetzt. Tiefblaue bis blaugrüne Farbe zeigt die Gegenwart eines der genannten Alkohole im Äthylalkohol, nur gelblichgrüne Farbe deren Abwesenheit an. Quecksilbersulfat zeigt Methylalkohol nicht an, dagegen die beiden anderen bis zu $1^0/_{00}$.

In Studien über Absorption, Verteilung und Eliminierung von Äthylalkohol berichten H. W. Haggard und L. A. Greenberg[1]) über die quantitative Bestimmung des Äthylalkohols in Luft, Blut und Urin mittels Jodpentoxyds. Bei dieser Reaktion wird neben freiem Jod auch Jodwasserstoff gebildet. Die Summe des freien Jods und des Jodwasserstoffs ergibt die Gesamtmenge an Alkohol. Aus 1 oder 0,1 *ccm* Untersuchungslösung wird der Alkohol durch Erhitzen ausgetrieben und mittels eines Luftstromes über Jodpentoxyd geleitet. Das gebildete Jod und der Jodwasserstoff werden getrennt gesammelt und dann titrimetrisch bestimmt. Bei Anwendung von 1 *ccm* Lösung beträgt der maximale Fehler 2,5%, bei 0,1 ccm 10%.

C. E. Prélat[2]) bestimmt in Gemischen von Aceton, Butanol und Äthanol das Aceton entweder durch Fällung und Wägung als 2,4-Dinitrophenylhydrazon oder nach Einwirkung von o-Nitrobenzaldehyd und Alkali colorimetrisch als Indigo, Butanol und Äthanol nach Oxydation mit Chromtrioxyd auf Grund der Verteilungsverhältnisse von Essigsäure und Buttersäure zwischen Wasser und Isopropyläther.

R. Wasicky und E. Gmach[3]) führten Versuche durch zum makro-, mikro- und histochemischen Nachweis von Cineol. Die Bromwasserstoffverbindung des Cineols bildet sich und bleibt unzersetzt nur bei Abwesenheit von Wasser. Ein geeignetes Mikroreagens auf Cineol ist Jodol (Tetrajodpyrrol). Für diese Verbindung wurde im Widerspruch zur Literatur (F. 140—150°) in dem Apparat zur Mikroschmelzpunktsbestimmung nach L. Kofler und H. Hilbck[4]) folgendes Verhalten beobachtet: bei langsamem Erhitzen auf 120° Sublimation, bei 135° teilweise Zersetzung und Bräunlich-, bei weiterer Temperatursteigerung Schwarzfärbung, bis 330° kein Schmelzpunkt; bei sehr raschem Erhitzen schmilzt Jodol weitgehend bei 135—150° unter stürmischer Zersetzung und Joddampfentwicklung. — Zur mikrochemischen Reaktion auf Cineol soll man Jodol in kleinen Öltropfen eintragen, bis etwas ungelöst bleibt, hieran anchließend die Cineol-Jodolkrystalle mit Petroläther waschen und mit 1 Tropfen 50%iger Kalilauge versetzen; Verflüssigung durch Cineolspaltung. Erfassungsgrenze in Pinen mit 0,1% Cineol 50 γ. Strukturell verwandte Verbindungen geben die Reaktion nicht. Campher, Thymol und Carvacrol hemmen die Reaktion. Zum Nachweis von Cineol in Drogen müssen Mikrodestillate aus mehreren zerkleinerten Proben in Glasnäpfchen auf gekühltem Deckglas gesammelt werden. Die Reaktionen des Cineols mit Resorcin, Pyrogallol, Ferro-,

[1]) Journ. Pharm. exp. Therapeutics **52**, 137 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1732 (1935). — [2]) An. Asoc. quim. argent. **22**, 67 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 758 (1935). — [3]) Sci. Pharmaceutica **5**, 113 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1095 (1935). — [4]) Mikrochemie **9**, 38 (1931); vergl. diese Ztschrft. **99**, 360 (1934).

Ferricyanwasserstoffsäure, $BiJ_3 . 4\,KJ$ und $H_7P(W_2O_7)_6 . 22\,H_2O$ sind weit weniger empfindlich, spezifisch oder beständig und bieten der Jodreaktion gegenüber keine Vorteile. O. Frhr. v. Lupin.

Kohlenwasserstoffe. Über eine quantitative Bestimmung von Butadien durch Kondensation mit Chinon berichtet A. B. Dolgoplosk[1]). Die Bestimmung des 1,3-Butadiens in Divinylrektifikaten sowie Scrubbergasen wurde im Apparat von Korotkow[2]) durch 30 bis 50 Minuten lange Kondensation mit Chinon in Phenollösung (16:1) bei 120° ausgeführt. Ein Vergleich mit der durch Bromierung, bezw. Kondensation mit Maleinsäureanhydrid erhaltenen Werte zeigte die Überlegenheit der letzteren Methode. In Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid werden alle ungesättigten Kohlenwasserstoffe des Divinylrektifikates durch Benzol, Toluol, Xylol, Naphthalin und Phenol schnell und quantitativ unter Kondensation absorbiert.

In einer Arbeit über die colorimetrische Bestimmung von Triarylcarbinolen verweist S. T. Bowden[3]) eingangs auf den von A. A. Morton und L. V. Peakes[4]) gefundenen qualitativen Nachweis dieser Verbindungen, der darin besteht, das die Triarylcarbinole zuerst durch Einwirkung von Acetylchlorid in das entsprechende Chlormethan übergeführt werden und aus diesem dann mittels feinverteilten Silbers das stark gefärbte Radikal hergestellt wird. Gomberg hat nun gezeigt, daß sich das Chlormethan durch die Einwirkung von Acetylchlorid auf das Triarylmethylacetat bildet. Daher ist die Menge des gebildeten Chlormethans abhängig von der Reaktionsfähigkeit des Acetats. Unter Umständen ist ein quantitativer Verlauf dieser Reaktion nur mit großen Schwierigkeiten zu erreichen. Schließlich bilden manche Carbinole, wie z. B. solche von Polymethoxy-triphenylderivaten stark gefärbte Acetate, die für den gedachten Zweck unbrauchbar sind; wieder andere sind gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff unbeständig.

Der Autor hat nun ein Verfahren angegeben, nach welchem eine quantitative Bestimmung möglich ist. Es beruht auf der Tatsache, daß zwischen Trichlormethanen und anorganischen Salzen, z. B. Zinkchlorid oder Eisenchlorid, sehr stabile und stark gefärbte Komplexverbindungen gebildet werden.

$$R_3C . OH + HCl \rightleftarrows R_3C . Cl + H_2O,$$
$$R_3C . Cl + n\,ZnCl_2 \longrightarrow R_3CCl . nZnCl_2.$$

Diese Verbindungen sind unempfindlich gegen Säureüberschuß und Sauerstoff.

Man löst eine bekannte Menge (0,01—0,001 *g*) der halogenfreien Substanz in 10 *ccm* trockenem Benzol, fügt eine kleine Menge wasserfreies Chlorcalcium zu und leitet während 15 Minuten trockenes Chlorwasserstoffgas durch. Nach 10 Minuten langem Stehen entnimmt man

[1]) Synthet. Kautschuk (russ.) **3**, 29 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1626 (1935). — [2]) Synthet. Kautschuk (russ.) **2**, 23 (1933). — [3]) Analyst **59**, 618 (1934). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 185 (1933); vergl. diese Ztschrft. **100**, 423 (1935).

5 *ccm* und fügt 1 *ccm* einer gesättigten ätherischen Lösung von Zinkchlorid hinzu, wobei die stark gefärbte Komplexverbindung entsteht. Die Farbstärke kann mit einer Standardlösung verglichen werden, oder aber man gibt so lange trockenes Benzol zu, bis gleiche Farbe hergestellt ist.

Keinerlei Farben entstehen, wenn Benzophenon, Benzhydrol oder Äthylbenzoat allmählich mit Salzsäure und Zinkchlorid versetzt werden.

In nachfolgender Tabelle ist die Empfindlichkeit der Reaktion für verschiedene Carbinole angeführt. Sie nimmt mit steigendem Molekulargewicht zu.

Carbinol	Farbe	Empfindlichkeit (*g* Carbinol in 1 *ccm*)
Triphenyl	gelb	25×10^{-6}
o-Methoxytriphenyl	braun	3×10^{-5}
p-Methoxytriphenyl	gelblich-braun	25×10^{-8}
2, 4′-Dimethoxytriphenyl	rot	1×10^{-7}
3, 3′, 3″-Trimethoxytriphenyl	rubinrot	5×10^{-7}
3, 4, 5, 4′, 4″-Pentamethoxytriphenyl	rot	2×10^{-8}
o-Tolyldiphenyl	gelb	5×10^{-6}
Diphenylyldiphenyl	hellrot	1×10^{-7}
Diphenylyl-p-anisyl-phenyl	rot	3×10^{-8}
α-Naphthyldiphenyl	olivgrün	1×10^{-6}
5-Acetonaphthyldiphenyl	grün	1×10^{-7}

G. I. Ostroshinskaja[1]) gibt eine Methode an zur Bestimmung der o- und p-Isomeren in m-Phenylendiamin und m-Dinitrobenzol. Zur Analyse der Phenylendiamine wird wie folgt verfahren: Durch Titration in essigsaurer Lösung mit 0,05 n-Diazobenzol-Lösung bestimmt man m-Phenylendiamin, durch Titration mit 0,05 n-Diazo-p-nitrobenzol-Lösung alle drei Isomeren und das o-Isomere mittels Phenanthrenchinons. Zur Analyse von Dinitrobenzolen werden diese in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub reduziert und wie oben weiter behandelt. O. Frhr. v. Lupin.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker.

Refraktometrische Fettbestimmung in Käse empfiehlt W. Leithe[2]). Nachfolgend der Arbeitsgang: 2,00 *g* Käse werden in einem Jenaer Zentrifugenglas mit 10 *ccm* Salzsäure [4 Vol. Salzsäure (D 1,19) + 1 Vol. Wasser] unter Hinzufügen eines Siedesteinchens und nach Aufsetzen eines Trichters 2 Minuten über kleiner Flamme gekocht. Nach dem Erkalten

[1]) Anilinfarben-Ind. (russ.) Nr. 7, 3 (1931); durch Chem. Zentrbl. **103**, I, 1932 (1932). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **70**, 91 (1935).

setzt man 5,00 *ccm* Bromnaphthalin, bezw. eine Lösung von etwas Butterfett in Bromnaphthalin zu und einige Filterschnitzel (etwa 1 *qcm*), mit denen man den Trichter vorher abgewischt hat. Man verschließt dann mit einem Glasstopfen, schüttelt 1 Minute und zentrifugiert. Die Verwendung einer Butterfett-Bromnaphthalinlösung hat den Zweck, die Refraktometerablesung in den Bereich der Skala des Zeiss-Eintauchrefraktometers zu bringen. Mit Hilfe eines Glasröhrchens, in das man einen Wattebausch eingeschoben hat, entnimmt man der zentrifugierten Lösung einige Tropfen der Bromnaphthalinlösung, bringt sie auf das Refraktometerprisma und liest ab. In gleicher Weise liest man die Brechung der Butter-Bromnaphthalinlösung ab. Mit Hilfe der Refraktometerdifferenz kann man mit einer im Original angegebenen Tabelle den Fettgehalt ablesen. R. Strohecker.

Einen Beitrag zur Untersuchung von Eiern haben K. Eble und H. Pfeiffer[1]) geliefert. Die Verfasser fanden, daß die colorimetrische Bestimmung der Mineralphosphate zweckmäßig im Dialysat des Eiklars und nicht im Eiklar selbst ausgeführt wird. Dasselbe gilt für die stufenphotometrische Messung der Phosphatreaktion. Vollfrische Eier zeigen Mineralphosphatgehalte bis 1,5 *mg* in 100 *g* Eiweiß. Unter vollfrischen Eiern verstehen die Verfasser Eier, die 1—2 Wochen alt sind. Sie konnten ferner zeigen, daß die während des Alterungsprozesses aus dem Dotter in das Eiweiß diffundierenden Mineralphosphate nicht von Abbauprodukten der Dotterphosphatide, sondern von ursprünglich vorhandenen Mineralphosphaten herrühren. Der Katalasegehalt kann zur Ermittelung des Eialters nur in Verbindung mit anderen Methoden verwendet werden. Chloride und reduzierende Zuckerarten spielen beim Nachweis des Eialters keine Rolle. Aus den Beobachtungen der Verfasser ergibt sich, daß die Kühlhauslagerung allen anderen Konservierungsmethoden vorzuziehen ist. Besonders auch geschmacklich sind Kühlhauseier den Wasserglaseiern und Kalkeiern vorzuziehen. — Zur Gewinnung der oben erwähnten Dialysate werden 10 *g* Eiweiß in Diffusionshülsen von Schleicher und Schüll (Nr. 579) 16 Stunden bei 16—18° der Dialyse unterworfen. Der Dialysiercylinder wird mit 50 *ccm* absolut phosphat- und silicatfreien Wassers beschickt. R. Strohecker.

Mit dem Ablauf der Extraktion löslicher Stoffe beim Kochen des Fleisches haben sich D. I. Lobanov und S. W. Bykowa[2]) beschäftigt. Die Verfasser haben zunächst das fraktionierte Kochen mit dem gewöhnlichen Kochen verglichen und dabei festgestellt, daß das Verhältnis von Kreatin zu Kreatinin beim fraktionierten Kochen das umgekehrte ist wie bei gewöhnlichem Kochen. Weiter fanden die Verfasser bei ihrem Studium folgendes: Die koagulierbaren löslichen Eiweißstoffe des Fleisches werden in der ersten halben Kochstunde ausgezogen, ehe noch die Brühe den Siedepunkt erreicht. In dieser Zeit gehen 81—84% von diesen Eiweißstoffen in die Brühe über. Die übrigen Stoffe werden aus Stücken

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **69**, 228 (1935). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **69**, 313 (1935).

gleicher Größe gleichmäßig extrahiert. Die Intensität des Extraktionsprozesses ist von der Größe der Stücke abhängig. Beim Kochen von 0,5 *kg*-Stücken gehen innerhalb der ersten 1½ Stunden 85,6% der gesamten innerhalb 3 Stunden ausziehbaren Substanzen über, ferner 88,9% der Salze und 93,5% des Kreatins und Kreatinins. Bei großen Stücken gehen nur 66% insgesamt in den Extrakt, 67,7% der Salze und 67,9% des Kreatins und Kreatinins. R. Strohecker.

Mit dem Nachweis und der Bestimmung der Gluconsäure haben sich W. Diemair, B. Bleyer und L. Schneider[1]) befaßt. Wegen ihrer nahen Beziehung zum Sorbit hat die Gluconsäure Interesse für die Lebensmittelchemie. Der Nachweis wird mit Hilfe des Gluconsäure-Phenylhydrazids, das mikroskopisch charakterisiert ist, erbracht. Die Bestimmung erfolgt in der Weise, daß man die Gluconsäurelösung unter vermindertem Druck bei 80° im Kohlensäurestrom bis zur Sirupdicke einengt. Der Sirup wird mit 5 *ccm* Eisessig und mit reinem Phenylhydrazin versetzt. Dann schüttelt man durch und erwärmt 30 Minuten bei 80°. Nach dem Abkühlen gibt man 10 *ccm* Essigsäureäthylester zu und rührt mechanisch 3 Stunden unter Eiskühlung. Das hierbei ausfallende Gluconsäurephenylhydrazid wird abfiltriert, mit Äther gewaschen, bei 60° bis zur Konstanz getrocknet und gewogen. Der Schmelzpunkt liegt bei 194 bis 196°. Die Bestimmung der Gluconsäure in Gegenwart von Bestandteilen des Äpfelweines oder Äpfelmostes stößt insofern auf Schwierigkeiten als die zur Reinigung verwendete Kohle stark adsorbierend wirkt. Auch Gegenwart von Glucose stört unter diesen Verhältnissen wegen der Bildung des gleichfalls haltbaren Glucosazons. Dagegen stören Glycerin, Sorbit, Gerbsäure, Äpfel- und Citronensäure nicht. In reinen Äpfelsäften und in Äpfelwein konnte Gluconsäure bisher nicht nachgewiesen werden. R. Strohecker.

Über Zucker- und Stärkebestimmungen. Ein neues Reagens zur Beseitigung des Fehlers, der bei der volumetrischen Invertzuckertitration mittels Fehlingscher Lösung durch die Gegenwart von Kalk bedingt ist, empfiehlt J. G. N. Gaskin[2]). Ein Zusatz von 10 *ccm* einer 33%igen Lösung von Calgon, Natriumhexametaphosphat von der Formel $Na_4P_6O_{18}$, eliminiert den durch die Gegenwart von Calcium bedingten Fehler, da das sich bildende Calcium-Natriumphosphat von der Formel $CaNa_2P_6O_{18}$ löslich ist. Der Zusatz hat unmittelbar vor Zugabe der Zuckerlösung zu erfolgen.

Jone Weber, Edna J. Posen und Nedda G. Ceboolsky[3]) konnten feststellen, daß Asparagin auf die Bestimmung der Lävulose mittels der Kupferreduktionsmethode nicht von Einfluß ist.

S. Stare[4]) schlägt vor, zur Bestimmung des Invertzuckers die Erwärmungsdauer auf 6 Minuten festzusetzen und eine Kupfer-Seignette-

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **69**, 212 (1935). — [2]) Analyst **60**, 318 (1935). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 77 (1935). — [4]) Ztschrft. f. Zuck.-Ind. d. Tschechoslowak. Republ. **59**, 95 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1138 (1935).

salzlösung folgender Zusammensetzung zu verwenden: Lösung I 175 *g* Kupfersulfat (krystallisiert) im Liter, Lösung II 450 *g* Seignettesalz + 100 *g* Na_2CO_3 + 20 *g* NaOH auf 1 *l*. Die bei der Reduktion ausgeschiedene Kupferoxydulmenge wird nach dem Filtrieren in Salzsäure unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd gelöst und nach Zusatz bestimmter Ammoniakmengen colorimetrisch bestimmt. Der Verfasser glaubt durch obige Versuchsanordnung, in Sonderheit durch die durch Versuche festgestellte optimale Kupferkonzentration, die Mängel der bisherigen Methoden zur Bestimmung des Invertzuckers beseitigt zu haben.

Clarence Yardley Hopkins[1]) hat die polarimetrische Stärkebestimmung nach C. Mannich und Käthe Lenz[2]) etwas abgeändert: 2—2,5 *g* feingemahlene Substanz werden in ein 50 *ccm*-Zentrifugenglas gebracht, mit 10 *ccm* wäßrigem Alkohol (D 0,88 bei 20°) verrührt und zentrifugiert. Danach gießt man die Flüssigkeit ab und wiederholt die Waschungen, so daß im ganzen 60 *ccm* Waschflüssigkeit verbraucht werden. Der Rückstand wird dann mit 10 *ccm* Wasser aufgerührt, in einen 125 *ccm*-Erlenmeyerkolben gebracht und mit 60 *ccm* Calciumchloridlösung (s. unten), die 2 *ccm* 0,8%ige Essigsäure enthält, nachgespült. Unter häufigem Rühren wird dann auf einem Drahtnetz aufgekocht (15—17 Minuten). Hierauf wird in fließendem Wasser gekühlt und die Lösung in einen 100 *ccm*-Meßkolben gebracht, indem man mit der Calciumchloridlösung nachspült. Man füllt dann zur Marke auf. Der Schaum wird durch 1 Tropfen Alkohol zerstört. Man filtriert nunmehr, verwirft die ersten 10 *ccm* Filtrat und polarisiert in einem 100 *mm*-Rohr. Der Stärkegehalt ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$\text{Stärke } \% = \frac{50 \times A}{S}$$

A = beobachtete Drehung, S = Gewicht der Einwage. Die Chlorcalciumlösung wird in der Weise bereitet, daß man 2 Teile $CaCl_2.6\,H_2O$ in 1 Teil Wasser auflöst und die Lösung auf eine Dichte von 1,30 bei 20° bringt. Die Lösung wird mittels 0,1 n-Natronlauge schwach alkalisch gegen Phenolphthalein gemacht. R. Strohecker.

Untersuchung des Bieres und seiner Rohprodukte. Siller[3]) hat sich mit der Berechnung des Stammwürzegehaltes von Bieren befaßt. Seine Untersuchungen bezwecken die Aufdeckung der möglichen Fehlerquellen bei der Berechnung des Stammwürzegehaltes nach der Balling- und der amtlichen Formel. Die Beurteilung des Malzes hat eine Arbeit von W. Piratzky und R. Rehberg[4]) zum Gegenstand. Es wird eine Methode beschrieben, die in den Auflösungszustand des Kornes einen besseren Einblick verschafft als die bisher übliche Malzanalyse. Durch diese Methoden ist der Einfluß der Keimtemperaturen auf das fertige Erzeugnis nachweisbar. Praktische Versuche zeigten, daß in einem kalt geführten

[1]) Canad. Journ. Research **11**, 751 (1934). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **40**, 1 (1920); vergl diese Ztschrft. **74**. 461 (1928). — [3]) Tages-Ztg. Brauerei **33**, 81 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3862 (1935). — [4]) Wochenschrft. f Brauerei **52**, 89 101 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3862 (1935).

Malz die größte Menge wertvoller Stoffe aufgespeichert wird. Mit der Bestimmung des Schwefeldioxyds im Hopfen hat sich Alois Städnik[1]) befaßt. Der Verfasser hat die ungeeignete Rothenfußer-Methode[2]) abgeändert. Bei ungeschwefeltem Hopfen wurden 0,003% SO_2, bei stark geschwefeltem 0,09% SO_2 gefunden. Die Ergebnisse zeigen, daß auch in ungeschwefeltem Hopfen eine gewisse Menge Schwefel vorhanden ist, der wahrscheinlich aus organischen Schwefelverbindungen stammt, und daß selbst stark geschwefelter Hopfen die gesetzliche Höchstgrenze nicht überschreitet. R. Strohecker.

Branntwein. Über den Mechanismus der Salicylaldehyd-Reaktionen zum Nachweis von Fuselölen und von Ketonen berichten K. Täufel, H. Thaler und O. Bauer[3]). Die Verfasser haben die Reaktion nach A. Komarowsky[4]) und die Reaktion nach K. Täufel und H. Thaler[5]) einer vergleichenden Prüfung unterzogen. Die Reaktion nach Komarowsky wurde in folgender Weise ausgeführt: In 5 *ccm* 30%igem Alkohol werden 2 Tropfen der Substanz gelöst; die Lösung wird in einem 100 *ccm*-Kölbchen mit 2,5 *ccm* alkoholischer 1%iger Salicylaldehydlösung und 2,5 *ccm* Wasser versetzt. Man unterschichtet jetzt mit 20 *ccm* konz. Schwefelsäure, schüttelt um, gibt nach ½ Stunde 50 *ccm* Schwefelsäure (1:1) zu und beobachtet die Färbung. Bei der Reaktion nach Täufel-Thaler ist die Schwefelsäurekonzentration etwas abgeändert: 2 Tropfen der Substanz werden danach in 4 *ccm* Wasser verteilt, mit 0,4 *ccm* Salicylaldehydlösung und nach dem Umschütteln mit 2 *ccm* konz. Schwefelsäure in einem Strahl in die Mitte der Flüssigkeit versetzt. Nach abermaligem Umschütteln wird die Farbe beobachtet. Nach den Untersuchungen der Verfasser werden durch die Komarowsky-Reaktion nicht nur die höheren Alkohole (Fuselöle) erfaßt, sondern auch die nach Täufel-Thaler positiv reagierenden Ketone, sowie diejenigen sekundären Alkohole, die durch Oxydation derartige Ketone zu liefern vermögen. Das Auftreten der himbeerroten Farbe nach Täufel-Thaler ist für Verbindungen, die die Atomgruppe $-CH_2-CO-CH_2-$ besitzen, spezifisch.

G. Büttner[6]) hat sich mit der Frage befaßt, ob es möglich ist, für Edelbranntweine chemische Kennzahlen aufzustellen. Der Verfasser gibt auf die Frage folgende Antwort: Sofern man den Begriff „Edelbranntwein" auf solche Trinkbranntweine beschränkt, deren Maische ohne Zusatz von Hefenährmitteln und Zucker vergoren ist, kann die Gesamtmenge der nach Komarowsky-v. Fellenberg[7]) ermittelten höheren Alkohole, bezogen auf Gesamtalkohol, als geeignete Kennzahl der Beurteilung zugrunde gelegt werden. Für Edelbranntwein aus Früchten ist die Laurinsäurezahl nach J. Großfeld und A. Miermeister[8])

[1]) Böhm. Bierbrauer **62**, 144 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3995 (1935). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **82**, 93 (1930). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **69**, 401 (1935). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **50**, 521 (1911). — [5]) Chem. Ztg. **56**, 265 (1932); vergl. diese Ztschrft. **95**, 290 (1933). — [6]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **69**, 463 (1935). — [7]) Vergl. diese Ztschrft. **65**, 476 (1924/25). — [8]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **56**, 167 (1928); vergl. diese Ztschrft. **79**, 67 (1930).

unter gewissen Bedingungen geeignet. Laurinsäure ist ein Teil des Önanthäthers, der im Verhaltnis 1:400000 in Wein löslich ist. Weindestillat wird daher nur eine begrenzte Menge Laurinsäure enthalten. Erzeugnisse, die mit Önanthäther aromatisiert sind, konnten daher erkannt werden. Auch Erzeugnisse, die normale Laurinsäuremengen, aber keine höheren Alkohole enthalten, konnten als Kunstprodukte identifiziert werden. Büttner hält ferner als untere Kennzahl die für Gesamtester ermittelte Zahl für frische Destillate aus nicht stichigem Wein für geeignet. R. Strohecker.

Untersuchung von Schokolade, Kakao und Marzipan. Zur Bestimmung der Saccharose, des Milchzuckers und der Kakaobestandteile in Milchschokoladen empfehlen F. Härtel und J. Sölling[1]) folgendes Verfahren: 11 *g* geraspelte Milchschokolade werden in einem 200 *ccm*-Kolben mit 150 *ccm* kochendem Wasser gut durchgemischt. Am nächsten Tage gibt man 5 *ccm* Bleiessig zu und füllt nach dem Mischen mit kohlesäurefreiem Wasser auf 200 *ccm* auf. Eine dem Fettvolumen entsprechende Wassermenge wird außerdem zugefügt (Fettgehalt von 11 *g* Schokolade mal 1,25). Nach gründlichem Mischen wird filtriert. 150 *ccm* des sauer reagierenden Filtrates (wenn nicht sauer, einige Tropfen Eisessig zufügen!) werden mit 7 *ccm* Natriumphosphatlösung (14,2 *g* zu 100 *ccm*), 1 *ccm* gesättigter Natriumchloridlösung und 7 *ccm* Wasser versetzt. Die gut gemischte Lösung, die eine 5%ige Schokoladelösung darstellt, wird im 200 *mm*-Rohr polarisiert. Weiterhin wird in diesem Filtrat der Milchzuckergehalt bestimmt (50 *ccm* Fehlingsche Lösung + Filtrat + Wasser bis zum Gesamtvolumen 150 *ccm*, Kochzeit 6 Minuten). Der auf einen Glasfiltertiegel (15a/G4/1) gebrachte, sorgfältig ausgewaschene Niederschlag wird in 8 *ccm* Salpetersäure [1 Teil Säure (D 1,4) + 1 Teil Wasser] gelöst. Das Filter wird mit Wasser nachgewaschen. Das etwa 150 *ccm* betragende Filtrat wird in einen 200 *ccm*-Kolben gebracht und mit Wasser aufgefüllt. 50 *ccm* der Lösung werden mit 5 *ccm* gesättigtem Bromwasser versetzt und 10 bis 15 Minuten gekocht. Nach dem Ammoniakalischmachen säuert man mit Eisessig an, setzt 2 *g* Kaliumjodid zu und titriert das ausgeschiedene Jod mittels 0,1 n-Thiosulfatlösung zurück. (1 *ccm* Thiosulfatlösung = 0,00636 *g* Kupfer). Aus der Tabelle wird dann der Milchzucker ermittelt. Von dem erhaltenen Wert sind 0,2% als Saccharosekorrektur abzuziehen. Die vorhandene Saccharose erhält man, wenn man von dem obigen Polarisationswert den für den gefundenen Milchzuckergehalt errechneten Polarisationswert abzieht und die Differenz mit 15,04 multipliziert. Der Gehalt an Kakaobestandteilen (Ka) errechnet sich nach folgender Gleichung:

Ka = 100 − (2 × Milchzucker + Milchfett + Wassergehalt der Schokolade + Saccharosegehalt).

D. D. Moir und E. Hinks[2]) haben sich mit der Bestimmung der Gesamtalkaloide in Kakao und Kakaowaren befaßt. Nachstehend

[1]) Mitt. d. Ver. deutsch. Lebensmittelchemiker Nr. 3, 24 (1935). — [2]) Analyst 60, 439 (1935).

die Arbeitsvorschrift: 2 *g* Kakao oder mindestens 2 *g* feingemahlene Schokolade werden mit etwas Alkohol (80 Vol.-%) angerührt und in einen 200 *ccm*-Kolben übergeführt, so daß das Gesamtvolumen 100 *ccm* beträgt. Man setzt dann 1 *g* frischgeglühte Magnesia zu, bringt nach Aufsetzen eines Rückflußkühlers 1½ Stunde, unter öfterem Schütteln, in ein siedendes Wasserbad, filtriert dann heiß durch einen Büchnertrichter, gibt den Rückstand in den Kolben zurück und behandelt nochmals mit 50 *ccm* Alkohol (80 Vol.-%). Nach dem Filtrieren wiederholt man das Ausziehen nochmals. Die vereinigten Auszüge werden auf dem Wasserbad eingedampft, indem man den entweichenden Alkohol allmählich durch Wasser ersetzt. Wenn der Alkohol entwichen ist, dampft man auf 100 *ccm* ein, fügt 2—3 Tropfen Salzsäure (10%ig) zu und bringt in einen 150 *ccm*-Meßkolben. Nach dem Abkühlen setzt man 5 *ccm* Zinkacetatlösung (21,9 *g* Zinkacetat. $Zn(C_2H_3O_2)_2 . 2 H_2O$, + 3 *ccm* Eisessig, mit Wasser zu 100 *ccm* gelöst) und nach dem Mischen 5 *ccm* Kaliumferrocyanidlösung (10,6 *g* kryst. Kaliumferrocyanid zu 100 *ccm* Wasser) zu. Nach dem Auffüllen und Mischen filtriert man nach einigen Minuten durch ein trockenes Filter. Einen aliquoten Teil des Filtrates (120 *ccm*) dampft man auf 10 *ccm* ein, bringt in einen Scheidetrichter und extrahiert durch kräftiges Schütteln mit 30 *ccm* Chloroform; das Ausschütteln wiederholt man dann noch 4mal. Die abgelassenen Chloroformauszüge werden mit 3—5 *ccm* Wasser gewaschen. Nun wiederholt man das Schütteln mit Chloroform noch 5mal und wäscht die zweiten Chloroformauszüge mit demselben Waschwasser. Aus den gesamten Chloroformauszügen wird das Chloroform abdestilliert. Der Rückstand wird mit heißem Wasser in einen Kjeldahlkolben gebracht und mit 0,2 *g* Saccharose und 10 *ccm* konz. Schwefelsäure versetzt. Man erhitzt, bis das Schäumen aufhört, setzt 0,02 *g* Selen zu und verbrennt restlos. Dann wird das gebildete Ammoniak überdestilliert und bestimmt. Durch Multiplikation des Stickstoffgehaltes mit dem Faktor 3,26 erhält man den Alkaloidgehalt.

Über die Untersuchung von Erdnuß-Schokoladen haben F. Härtel und J. Sölling[1]) Mitteilungen gemacht. Da bei der Gewinnung dieser Schokoladen reichlich 13% der Erdnüsse abgerieben werden und in die Schokolademasse übergehen, nehmen die Verfasser die Untersuchung in folgender Weise vor: 100 *g* Schokolade werden mit warmem Wasser übergossen. Die groben Teile werden durch ein Mullsieb abfiltriert, getrocknet und gewogen. Der flüssige Anteil wird nach H. Ritthausen[2]) mit Kupfersulfat-Natronlauge gefällt. Man filtriert, wäscht aus und zerreibt den Niederschlag nach vorsichtigem Trocknen mit entwässertem Natriumsulfat. Das Gemisch wird in einer Papierhülse mit Petroläther in üblicher Weise ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Petroläthers wird das Fett gewogen; in dem Fett wird die Reichert-Meißl-Zahl bestimmt. Ausgehend von der Erfahrungstatsache, daß ein Fettgemisch, das aus 10% Milchfett und 90% neutralem Fett besteht, eine Reichert-Meißl-Zahl von 3 gibt, kann aus der gefundenen Reichert-Meißl-Zahl der Milchfettgehalt

[1]) Mitt. d. Ver. deutsch. Lebensmittelchemiker Nr. 3 25 (1935). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **17**, 241 (1878).

berechnet werden. Durch Multiplikation der Menge der abfiltrierten Erdnüsse mit dem Faktor 1,16 erhält man die in einer Tafel vorhandenen Erdnüsse. Zieht man diesen Wert von dem Gewicht der Tafel ab, so erhält man das Gewicht der vorhandenen Milchschokolade. Unter Heranziehung des gefundenen Milchgehaltes ermittelt man den Milchfettgehalt der verwendeten Milchschokolade.

Einen Beitrag zur Persipan- und Marzipanuntersuchung hat J. Großfeld[1]) geliefert. Er konnte zeigen, daß bei einer invertinhaltigen Persipanprobe das Übergießen der gepulverten, lufttrockenen Substanz mit siedendem Wasser nicht zur Inaktivierung des Invertins genügt. Erst durch Erhitzen im siedenden Wasserbad tritt eine Hemmung ein. Um bei stärkehaltigen Persipan- und Marzipanwaren die störenden Mengen kolloid gelöster Stärke zu beseitigen, behandelt man mit Tannin und Bleiessig. R. Strohecker.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

K. Fresenius. R. Strohecker.

Das Aufsuchen und Bestimmen von Reiskörnern in Leinsamenkuchen (es handelt sich hier namentlich um gemahlene Leinsamenkuchen, bei denen der Reis ebenfalls mitvermahlen ist) erörtern R. Cecconi und C. Ferrari[2]). Nach Schilderung der Ursachen und Umstände dieses behufs Fälschung vorgenommenen Zusatzes, welcher bis zu 30% betragen hat, geht die Arbeit zunächst auf die mikroskopische Prüfung, ihre Technik und ihre Fehlerquellen ein und verweist dabei auf die Vorschläge von G. Gassner[3]) bezüglich des Reagenses von Schultze (Gemisch von Salpetersäure und Kaliumchlorat) und die chemische Methode von Coen[4]), der den hohen Kieselsäuregehalt des Reiskorns im Gegensatz zum niederen des Leinsamens seiner Untersuchung zugrunde legt. Eine Bestimmung des Reiskornzusatzes allein auf die Differenz der Gehalte an salzsäureunlöslicher Aschensubstanz zu gründen, führt zu Fehlschlüssen, einerseits weil der Handelsware immer Mineralstaub beigemischt ist, andererseits weil der Gehalt der Leinsamen selbst von 0,06—1,72, ja bei einigen Sorten bis 5,89% salzsäureunlöslicher Asche schwankt. Deshalb kann auch die Methode von V. Villavecchia[5]), der die Kieselsäurebestimmung aus dem Gewichtsverlust der Asche beim Abrauchen mit Fluorwasserstoff ableitet, kein eindeutiges Resultat liefern. V. Estienne[6]) hat die lösende Wirkung der Salpetersäure zum Trennen von Reiskörnern von Weizenkleie benutzt, in welcher letztere löslicher ist und obenauf schwimmt, während die sich gelb färbenden Reiskörner ungelöst zu Boden fallen; man wiederholt diese Prozedur 2mal und kann dann die Reiskörner

[1]) Deutsch. Nahrungsm. Rdsch. Nr. 6, 41 (1935). — [2]) Ann. falsific. **28**, 335 (1935). — [3]) Mikroskopische Untersuchung pflanzl. Nahrungs- u. Genußm. 1931, S. 41. — [4]) Annali del laboratorio Centrale della Gabelle **7**, 105. — [5]) Dizionario di mercealogia **11**, 835 (1933). — [6]) Ann. Chim. anal. app. **15**, 518 (1933).

unter dem Mikroskop identifizieren und durch Wägung bestimmen; immerhin ist die Methode wegen ihrer Ungenauigkeiten und Unanwendbarkeit auf Leinkuchen zu verwerfen. Die Arbeit von L. Gobert[1]) bedeutet schon einen entschiedenen Fortschritt. Gobert weist die unfehlbar erkennbaren Strukturelemente der Reiskörner in der kieselsäurereichen Asche nach. Zwar werden sie häufig durch die Anhäufung der undurchsichtigen Nichtsilicataschen der Leinsamen verdeckt, doch lassen sich nach den Verfassern die letzteren leicht durch Behandlung mit Salzsäure entfernen, wenigstens zum größeren Teil. Immerhin hielten die Verfasser es für notwendig, neben dieser zur qualitativen Ermittlung der Reiskörner wohlgeeigneten Untersuchung der Silicatasche auf mikroskopischem Weg noch Gesamtstickstoff, Feuchtigkeit, Ätherextrakt und besonders Cellulose zu bestimmen. Die Verfasser kritisieren nun eine Reihe von mit ausführlichen Literaturnachweisen angeführten verschiedenen Bestimmungsmethoden und wählen die von ihnen modifizierte Methode von J. König[2]) als genaueste und bequemste aus, mit welcher ein Analytiker, der mit den nötigen, übrigens ganz einfachen Apparaten ausgerüstet ist, bequem 6—12 Bestimmungen in $^1/_2$ Tag ausführen kann. Man arbeitet nur mit der trocknen und völlig entfetteten Substanz, also am besten mit dem Extraktionsrückstand von der Bestimmung der Fettsubstanz im Soxhletapparat, nachdem man den Äther durch Erwärmen im Trockenschrank entfernt hat. Man verwendet etwa 3 *g*, welche man in einem Literkolben mit flachem Boden mit 200 *ccm* Glycerin (D 1.23), das je Liter mit 20 *g* Schwefelsäure versetzt ist, zusammenbringt. Anstatt einen Rückflußkühler aufzusetzen hängen die Verfasser in den Hals des Kolbens ein von Kühlwasser durchflossenes Probierrohr ein, welches mit einer ringförmigen Ausbauchung auf dem Kolbenhals aufliegt und durch einige angeblasene Höcker im Kolbenhals zentriert wird. Um eine Überhitzung der Kolbenwände und das Verkohlen etwa anhängender organischer Substanzteilchen zu vermeiden, erwärme man auf einer Asbestplatte, die einen runden Ausschnitt von etwas geringerem Durchmesser als der Kolbenboden hat. Nach 1stündigem Kochen lasse man erkalten, füge 300 *ccm* Wasser hinzu, bringe wieder zum Kochen und filtriere sofort. Von allen Filtrationsmitteln hat sich das einfache Filtrierpapier von Schleicher und Schüll Nr. 509 in einem Trichter mit Platinkonus oder einem gelochten Porzellantrichter nach Meysan zum Absaugen mit der Wasserluftpumpe am besten bewährt; nun wäscht man gründlich mit heißem Wasser, dann mit Alkohol-Äther, trocknet und wägt. Zieht man von dem Gewicht die Filtertara ab, so erhält man das Rohfasergewicht, welches man nach König noch um das Aschengewicht vermindern muß. Dazu verascht man das Filter in einem tarierten Porzellan- oder Platintiegel und wägt die Asche. Man berechnet auf 100 *g* Leinkuchen. Im Verlauf zahlreicher Analysen von Leinkuchen wurde festgestellt, daß, während in den meisten Fällen die Asche der Rohfaser nach König sehr gering, dabei rötlich und staubig war, jedesmal, wenn die mikroskopische Untersuchung das Vorhandensein von Reis-

[1]) Ann. falsific. **14**, 226 (1921). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **56**, 338 (1917).

körnern verriet, die Asche ein erhöhtes Gewicht, weiße Farbe und körnige Beschaffenheit zeigte. Systematische Untersuchungen mit reinen Produkten und Gemischen von bekannter Zusammensetzung gaben die Bestätigung dieses Sachverhaltes. Um dabei eine Fehlerquelle, die Zumischung von Mineralstaub, auszuschalten, rührt man das Untersuchungsobjekt, also den Rückstand von der Fettbestimmung, nach dem Trocknen im Trockenschrank (behufs Vertreibens des Äthers) in einem hohen Absatzgefäß oder besser in einem Späthbecher mit Tetrachlorkohlenstoff um; die vegetabilen Teilchen schwimmen oben, die Mineralstoffe sinken zu Boden, man trennt das Schwimmende ab, trocknet es und bestimmt darin wie oben die Rohfaser. An ausführlichen Analysen-Tabellen von Leinkuchen verschiedenster Herkunft wird gezeigt, welchen Anteil die säurelöslichen und die säureunlöslichen Teile an der Asche der Rohfaser haben und wie man aus diesen Verhältnissen Schlüsse auf etwaigen Reiszusatz ziehen kann. Man kann in einem Leinkuchen einen salzsäureunlöslichen Aschengehalt der Rohfaser (nach König bestimmt) von 1,5% als zulässig betrachten, auf trocknes fettfreies Material bezogen, wenn die Asche mikroskopisch normal befunden wird. Gegebenenfalls zieht man die Farbreaktion nach Villavecchia heran: Man entfettet den Leinkuchen mit Äther völlig, verdampft das Lösungsmittel, fällt den öligen Rückstand mit Alkohol aus, läßt absitzen oder zentrifugiert, nimmt die alkoholische Schicht ab und erwärmt auf dem Wasserbad 10 Minuten lang auf 70—80° C mit der Hälfte des Volumens an verdünnter Salzsäure (1:1). Nach dem Abtrennen ist der alkoholische Niederschlag bei Plata-Leinsamen grün, bei Bombaysamen gelb gefärbt; in diesem Fall erkennt man die Ware als indisch und rein an; grüne Farbe nach Villavecchia spricht für Reiszumischung. Eine sichere Entscheidung bietet die mikroskopische Prüfung der in Salzsäure unlöslichen Rohfaserasche. Hat man tatsächlich die organisierten Aschenbestandteile mit ihrer Röhrenform und ihren sägeartig gezähnten Rändern im Mikroskop gesehen, so ist man der Anwesenheit von Reis sicher; die Farbreaktion gibt dann an, ob man die Normalgrenze der Aschenbasis von 0,5% (Plata) oder 1,5% (Bombay) annehmen soll; jedes Prozent an unlöslicher Asche mehr, bezogen auf trockne, fettfreie, geschlämmte Substanz entspricht etwa 10% Reiszumischung K. Fresenius.

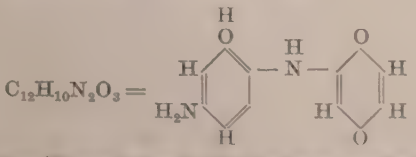
Die chemische Prüfung von Pelzen mit Rücksicht auf Dermatitis besprechen in einer Abhandlung H. E. Cox und J. U. Lewin[1]). Einwirkung von Säure auf Bandrowskis Base[2]). Schon früher haben die Verfasser[3]) gezeigt, daß, wenn man Pelz durch Oxydation von Paraphenylendiamin auf der Faser gefärbt hat (unter Addition zum Azin, welches der wirkliche Farbstoff ist), sich eine gewisse Menge von Bandrowskis Base bildet, die zähe von den Pelzhaaren festgehalten wird und, wie wohlbekannt ist, dabei kleine Mengen teilweise oxydiertes Paraphenylendiamin einschließt. Obgleich es möglich ist, durch längeres Waschen jede Spur von unoxydiertem Paraphenylendiamin zu entfernen,

[1]) Analyst **60**, 350 (1935). — [2]) Siehe weiter unten. — [3]) Analyst **59**, 3 (1934); vergl. diese Ztschrft. **100**, 316 (1935).

so ist doch das Entfernen von Bandrowskis Base sehr schwierig; diese kann nur durch umständliche Extraktion mit Lösungsmitteln restlos entfernt werden. — Hier soll mitgeteilt werden, wie sich Bandrowskis Base oder ein damit behafteter Pelz bei der Behandlung mit einer Mineralsäure verhält. Dieser Punkt ist von besonderem theoretischen Interesse wegen der ungewöhnlichen Reaktion, die, wie man gefunden hat, eintreten kann und von analytischem Interesse sowohl wegen des Farbenumschlags, der irreführen kann, als auch wegen der Rückbildung der ursprünglichen Diamine, die in der Tat nicht im Pelz vorhanden sein können. Wenn ein gefärbter Pelz, aus dem alles Paraphenylendiamin herausgewaschen ist und der keine Bandrowskische Base mehr enthält, mit verdünnter Salzsäure (n) gekocht wird, so entsteht eine bräunliche, keine ausgesprochen rote Färbung; ähnlich entsteht mit dem Azin selbst, welches für die Färbung verantwortlich ist, kein sichtbarer Farbenwechsel mit Säure; wenn aber gewöhnlicher, also nicht völlig ausgewaschener, mit Hilfe von Paraphenylendiamin gefärbter Pelz mit Salzsäure gekocht wird, dann entsteht rasch eine tief violettrote Farbe, welche der Zersetzung von Bandrowskis Base zuzuschreiben ist. Die Farbe gleicht genau der, welche in ähnlicher Weise von Campecheholz oder campechegefärbtem Pelz erhalten wird, so daß es wichtig ist, diese beiden Farben zu unterscheiden. Da nun campechegefärbte Pelze oft mit Paraphenylendiamin behandelt werden (topped), muß man in der Lage sein, ganz geringe Mengen Paraphenylendiamin in Gegenwart großer Mengen Campecheholz festzustellen.

Die Verfasser studieren diese Säureeinwirkung, die ihre Parallele in der Wirkung des Schwitzens des Trägers eines Pelzes hat, und ihre Produkte eingehend; sie diskutieren die Formel von Bandrowskis Base:

nach A. Heiduschka und E. Goldstein[1]), neuerdings bestätigt durch J. J. Ritter und G. H. Schmitz[2]), und ihre Zersetzungsprodukte, unter welchen neben Kohlendioxyd und Blausäure einem schwarzen Körper besonderes Studium gewidmet wird; man hat ihn als eine Chinoidverbindung erkannt, und ihm die Formel



gegeben und diese Formel durch die Analyse, sowie durch die Ausbeute bei ihrer Darstellung bestätigt gefunden. Die Verfasser geben noch

[1]) Arch. der Pharm. **254**, 584 (1916). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **51**, 1587 (1929).

Vorschriften zur Unterscheidung der Rotfärbungen durch Campechehämatoxylin und durch Bandrowskis Base: Man reduziere die rote Flüssigkeit mit Zinkstaub, filtriere, neutralisiere nahezu mit Kalk und wende dann die Indaminreaktion an. Campeche gibt nur schmutzigbraune Färbung; Paraphenylendiamin aus Bandrowskis Base gibt eine grüne oder blaue Färbung je nach Menge, Paraaminodimethylanilin eine rosa oder grüne Färbung je nach Menge; letztere Verbindung kann weiter durch die grellkarmoisinrote „Wursters Rot"-Färbung festgestellt werden, welche sie liefert, wenn man vorsichtig ganz schwaches Bromwasser zufügt. Der geringste Bromüberschuß löscht die Rotfärbung aus und läßt nur die Campecheholzfarbe zurück. Campechehämatoxylin ist schwierig mit Formaldehydnatriumsulfoxylat zu reduzieren, während Pelze, die mit Aminoverbindungen gefärbt sind, sehr leicht reduziert werden. Natriumhypochlorit bleicht Campechefarbe oder die Farbe oxydierter Amine, aber die letztere liefert einen leichten Niederschlag der Chlorimine, deren Schmelzpunkt zur Identifizierung der Aminoverbindungen dient, wenn genügend davon abgeschieden werden kann.

Über den Zusammenhang dieser Stoffe, wie Bandrowskis Base und ihrer Zersetzungsprodukte, mit der durch manche gefärbten Pelze erzeugten Dermatitis besteht noch keine Klarheit. Cox hält Bandrowskis Base für harmlos und empfiehlt festzustellen, ob beim Färben oder „Toppen" nicht etwa ein unvollkommen oxydiertes Diamin zurückgeblieben sei, dem möglicherweise die Reizwirkung zugeschrieben werden kann; an die Stelle der Anschuldigungen müßten direkte Beweise dafür treten, daß diese und keine andere Substanz zugegen ist und daß sie auch wirklich die Dermatitis verursacht hat. K. Fresenius.

Über die Untersuchung von Leuchtfarben berichtet L. Vanino[1]) Von den Leuchtfarben haben die Erdalkalisulfidphosphore und die Zinksulfid-, bezw. Zink-Cadmiumsulfidphosphore praktische Bedeutung. Die Unterscheidung zwischen beiden Gruppen ist verhältnismäßig einfach, da die Erdalkalisulfidphosphore viel länger, d. h. stundenlang nachleuchten, während Zinksulfidphosphore nur kurz nachleuchten. Chemisch lassen sich beide Gruppen dadurch unterscheiden, daß Erdalkalisulfidphosphore im Gegensatz zur anderen Gruppe beim Übergießen mit 52%iger Essigsäure Schwefelwasserstoffentwickelung erkennen lassen. Der Verfasser beschreibt dann noch die chemische Unterscheidung der CaS- und SrS-Phosphore und den Nachweis von MgO, das häufig als Beimengung auftritt. Cadmiumsulfidphosphore werden als Cadmiumsulfid nachgewiesen. Auch über den Nachweis der Schmelzmittel berichtet der Verfasser. Als Schmelzmittel finden die Sulfate und Carbonate von Lithium, Natrium, Kalium und Rubidium Verwendung. Auch LiF, NaF, CaF_2, Alkaliphosphate und Borate werden verwendet. Die einzelnen Verbindungen sind nach den üblichen analytischen Methoden zu erkennen. Als aktivierende Fremdmetalle werden verwendet Wismut, Thorium oder Thallium. Auch Kupfer und Mangan kommen vor. Die Feststellung des Fremd-

[1]) Chem. Ztg. **59**, 656 (1935).

metallzusatzes kann nach der Farbe des ausgestrahlten Lichtes oder spektroskopisch erfolgen, was aus nachstehender Tabelle hervorgeht:

Grund-Material	Fremdmetall-zusatz	Farbe des Nachleuchtens	Wellenlänge des Maxim. in $\mu\mu$
CaS	Bi	violett	445
SrS	Bi	blaugrün	470
CaS, SrS	Bi	blau	—
BaS	Cu	rotgelb	600
ZnS	Cu	grün	520
ZnS	Mn	gelb	577
ZnS mit 12% CdS	Cu	citronengelb	—
ZnS mit 20% CdS	Cu	orangegelb	585
ZnS mit 25% CdS	Cu	rot	600

Mitunter werden Leuchtfarben durch Anilinfarben gefärbt, wodurch Farbüberdeckungen zustande kommen. Beim starken Erhitzen werden die Anilinfarbstoffe zerstört, wodurch die ursprüngliche Farbe wieder erscheint. R. Strohecker.

5. Auf gerichtliche Chemie bezügliche Methoden.

Von

R. Strohecker.

Über chemische und physikalische Bestimmungsmethoden von Alkohol in Blut[1]) berichtet A. Gronover[2]). Beschrieben werden die beiden gebräuchlichsten Methoden: Das Verfahren von E. M. P. Widmark[3]) und dasjenige von H. Kionka und P. Hirsch[4]). Nach kurzem Hinweis auf die Art der Blutentnahme (Venüle oder Capillarrohr von Ljungdahl) und dem Hinweis, daß es nicht unbedingt notwendig ist, das entnommene Blut unmittelbar der chemischen Untersuchungsstelle zuzuleiten, beschreibt der Verfasser zunächst die Widmarksche Methode: Zur Bestimmung verwendet man das in Abb. 4 wiedergegebene Kölbchen, das vor Benutzung peinlichst mit Bichromat-Schwefelsäure, Wasser und mittels Dampfes zu reinigen und dann zu trocknen ist. Alsdann läßt man aus einer Capillarbürette 2 *ccm* Kaliumdichromat-Schwefelsäure (0,2*g* $K_2Cr_4O_7$, gelöst in 1 *ccm* Wasser, dann Zusatz von 100 *ccm* konz. Schwefelsäure) zufließen, wobei die Ablaufzeiten (1½ bis 2 Minuten) in allen Fällen bei einer Serienuntersuchung genau einzuhalten sind. Mittels Mikropipette gibt man dann in das an dem Glasstab befindliche Näpfchen

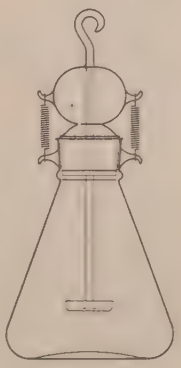


Abb. 4.

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **104**, 78 (1936). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **70**, 34 (1935). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **80**, 402 (1930). — [4]) H. Kionka, Der Alkoholgehalt des menschlichen Blutes (1927).

0,18—0,20 *ccm* Blut oder Blutserum. Gewöhnlich beschickt man 3 Kölbchen mit Blut oder Blutserum und 1 Kölbchen als Blindversuch mit 0,2 *ccm* Wasser. Nach dem Verschließen kommen die Kölbchen in einen auf 50—60° eingestellten Trockenschrank. Nach 2 Stunden läßt man abkühlen, setzt 25 *ccm* destilliertes Wasser und nach dem Abkühlen 0,5 *ccm* 5%ige Kaliumjodidlösung hinzu. Man titriert nach genau 1 Minute den Jodüberschuß mit 0,01 n-Thiosulfatlösung zurück unter Verwendung einer in 0,05 *ccm* geteilten 10 *ccm*-Bürette. Erst gegen Ende setzt man Stärkelösung (1%ig, mit Natriumchlorid gesättigt) zu. Der Alkoholgehalt (x)

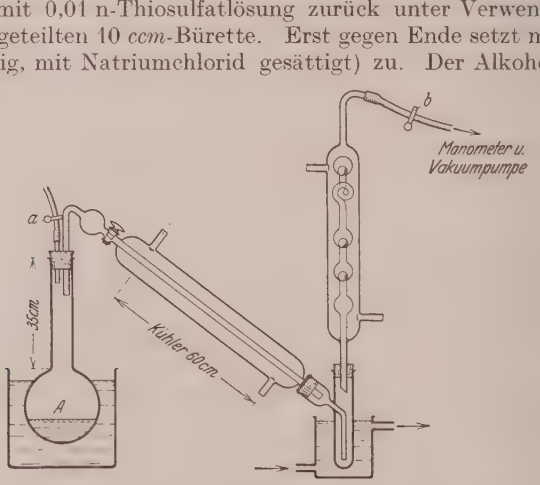


Abb. 5.

des Blutes in der angewandten Menge errechnet sich aus nachstehender Gleichung:

$$x = (a-b) \cdot 0{,}113\ mg$$

a = Thiosulfatverbrauch beim Blindversuch, b = Thiosulfatverbrauch bei dem Hauptversuch. Nach Kionka-Hirsch wird der Alkohol im Vakuum bei 40° abdestilliert (Destillationsapparat siehe Abb. 5) und das Destillat nach dem Auffüllen der interferometrischen Messung unterworfen. Man benötigt 20 *ccm* Blut, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt werden. Um das Gerinnen zu unterbinden setzt man 2%ige Natriumoxalatlösung zu. Das Vakuum soll mindestens 15 *mm* betragen. Wenn $^1/_3$—$^1/_2$ des Volumens abdestilliert ist, wird die Destillation unterbrochen. Man soll nicht länger als $^3/_4$ Stunde destillieren. Die Vorlage steht zweckmäßig in Eiswasser. Das Destillat wird nach beendigter Destillation auf 50 *ccm* aufgefüllt und die Lösung im Interferometer von F. Löwe gemessen. R. Strohecker.

Druckfehlerberichtigung.

In dem mit Heft 9/10 des Bandes **104** erschienenen Namen- und Sachverzeichnis des Bandes **103** steht infolge einer Verschiebung beim Umbrechen auf Seite 485 in der linken Spalte Zeile 4—2 von unten „Zonew und Kochanewski. Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes von Ölsamen 310", statt in der rechten Spalte derselben Seite unter Ziener, Zeile 6 von unten.

Die Lösung des Mangan-Problems in der Silicatgesteins-Analyse.

Von

Oskar Hackl.

Chemisches Laboratorium der Geologischen Bundesanstalt Wien.

[Eingegangen am 6. Januar 1936.]

Die Methoden zur Manganbestimmung in der Silicatgesteinsanalyse haben mehr oder weniger große Schwierigkeiten und Fehler, wie mir 25jährige Erfahrung zeigte: aus der Literatur ist dies nur teilweise ersichtlich. Eine ausführliche kritische Besprechung der bisher gebräuchlichen Methoden wurde von mir bereits veröffentlicht[1]). Hier soll nur eine ganz gedrängte Zusammenfassung des Allerwichtigsten gegeben werden als Einleitung zu einer neuen Methode.

1. Nach Abscheidung der Kieselsäure kann durch (wiederholte) Fällung der Sesquioxyde mit Ammoniak das Mangan ins Filtrat übergeführt werden. Hierbei bleibt aber doch gewöhnlich ein Teil Mangan bei den Sesquioxyden, so daß auch die beste Manganfällung im Filtrat nicht das ganze Mangan ergibt.

a) Diese Manganfällung kann durch Schwefelammon bewirkt werden, wobei aber durch Mitfällung der gewöhnlich nicht vorher abgeschiedenen Aluminium- und Eisenreste leicht große Plusfehler entstehen. Überdies ist diese Fällungsart häufig unvollständig, weshalb ein Teil des Mangans später die Calcium- und Magnesiumniederschläge verunreinigt.

b) Wegen dieser Unsicherheit unterlassen wohl die meisten Silicatgesteins-Analytiker diese Manganfällung, wodurch sich aber dann das Mangan um so mehr auch auf Ca und Mg verteilt und so zu drei Fehlern führt. Die häufig empfohlene Bestimmung des Mn-Anteils im Mg-Niederschlag ergibt ja doch nur einen Teil. Und wird auch der Mn-Anteil beim Ca bestimmt (was andere Schwierigkeiten, auch hinsichtlich etwaiger Strontiumbestimmung, mit sich bringt), ferner das Gesamt-Mangan gesondert, um aus der Differenz den Mn-Anteil bei den Sesquioxyden zu erhalten, so besteht trotzdem noch der Fehler, daß ein Teil Mn sogar bei der Magnesiumammonphosphat-Fällung gelöst bleibt, wodurch sich im ganzen eine 4- bis 5fache Verteilung des Mangans ergibt. Eine direkte Bestimmung des Mn-Anteils in dem so kompliziert zusammengesetzten Sesquioxydniederschlag stößt aber auf außerordentlich große Schwierigkeiten; und werden diese behoben, dann ist es natürlich weit einfacher, das Gesamt-Mangan gemeinsam mit den Sesquioxyden auszufällen und hier zu bestimmen.

[1]) Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt Wien **86**, 65 (1936).

Die Bestimmung des Gesamt-Mangans in einem besonderen Anteil behebt aber nicht die Fehler, welche durch die geschilderte Verteilung in der Hauptportion entstehen.

2. Die Acetatmethode gibt häufig trübe Waschwässer und größere Al- und Fe-Reste im Filtrat, welche deshalb unbedingt abzuscheiden sind. Die Weiterarbeit entweder ohne oder mit Fällung des Mangans durch Schwefelammon führt zu ähnlichen Fehlern und Komplikationen wie bei der Ammoniakmethode.

3. Mangan könnte bei der Ammoniakfällung vollständig in Lösung gehalten werden, z. B. durch Hydroxylamin. Die Auswirkungen dieses Zusatzes auf die weitere Verarbeitung sind aber in der Silicatgesteinsanalyse noch nicht durchgearbeitet, und es ergeben sich übrigens im Filtrat ähnliche Schwierigkeiten wie bei der Acetat- und Ammoniakmethode.

4. Fällung des Gesamt-Mangans mit den Sesquioxyden durch Oxydation. Wird überdies in einem besonderen Anteil das Gesamt-Mangan bestimmt und von den Sesquioxyden abgezogen, so ist sowohl das Mangan richtig bestimmt als auch eine Fehlerverteilung in der Hauptportion vermieden. Das ist ein möglicher Ausweg wenn genügend viel Probe vorhanden ist, aber keine Lösung des Problems.

Bezüglich der einzelnen speziellen Methoden von Hillebrand, Lundell und Knowles, Washington, Jannasch, Dittrich, Duparc, J. Jakob, Biltz, Dittler, Epperson, Hoczko, van Royen, Holt und Harwood, v. Knorre, Majdel, Jensen, Hueber, Ennos und Sutcliffe, Narici und anderen sei nochmals auf meine ausführliche Methodenkritik[1]) hingewiesen, welche die Spezialliteratur vollständig und bis auf die neueste Zeit zu erfassen bestrebt war.

Die Mängel, welche diesen Methoden anhaften, haben mich veranlaßt, auf Grund langjähriger Versuche eine neue Methode auszuarbeiten, welche sich bereits seit 10 Jahren bewährt hat.

Nun folgt hier die Arbeitsvorschrift, sowie — vorausgehend und ihr Verständnis erleichternd — ein kurzer Überblick über die Entstehung dieser Arbeit, ihre Schwierigkeiten und Resultate. Anschließend die experimentelle Begründung der einzelnen Punkte, welche natürlich der Arbeitsvorschrift vorausgegangen ist; doch wurde in der Darstellung wegen der besseren Übersichtlichkeit die umgekehrte Reihenfolge gewählt. Nebenuntersuchungen über andere Oxydationsmittel und etwaige weitere Vereinfachungen werden in einer folgenden besonderen Ergänzung gebracht.

Nach vielen Versuchen, u. a. auch möglichst einfach die Mangananteile in den gewogenen Calcium- und Magnesiumniederschlägen titrimetrisch zu bestimmen — was auch bestenfalls zu keiner prinzipiellen Lösung führen konnte — entschied ich mich dahin, das Gesamtmangan mit den Sesquioxyden durch Wasserstoffsuperoxydzusatz bei der Ammoniakfällung sicher und bequem abzuscheiden, unter Wiederholung

[1]) Jahrbuch der Geologischen Bundesanstalt Wien **86**, 65 (1936).

dieser Fällung. Wasserstoffsuperoxyd wurde dem Persulfat und Brom vor allem wegen der schon von Dittrich und Jannasch geleisteten Vorarbeiten vorgezogen. Aber auch deshalb, weil sowohl Persulfat als auch Brom Säure bilden und dadurch zur Korrektur des Ammoniakzusatzes nötigen, das wohl stets im Überschuß vorhanden sein muß, aber in nur sehr geringem Maß.

Dann aber erhoben sich die eigentlichen Schwierigkeiten, wie das Gesamtmangan in diesem komplizierten Niederschlag zu bestimmen wäre, ohne dadurch die Bestimmung der anderen Bestandteile zu hindern, und die dafür beste Reihenfolge zu erproben. Gewichts- und maßanalytische Verfahren wurden mehrfach verschiedenartig versucht, schlossen sich aber wegen großer Komplikationen allmählich von selbst aus. Dabei wurde gewöhnlich zuerst das Titan colorimetrisch bestimmt und darauf die Manganabscheidung angestrebt. Auch wurde versucht, nach Colorimetrie des Titans das Gesamteisen mit Titantrichlorid zu titrieren (um Einführung von Mangan zu vermeiden) und schließlich das Mangan zu bestimmen. Die Anführung der verschiedenen versuchten Möglichkeiten und Varianten, sowie ihrer Vor- und Nachteile, würde hier wohl viel zu weit führen, obwohl sich dabei interessante Erfahrungen ergaben.

Es empfahl sich nun natürlich die für geringe Mengen Mangan besonders geeignete colorimetrische Methode, und zwar in der schwefelsauren Lösung des Pyrosulfataufschlusses der Sesquioxyde. Hierbei wollte ich anfangs die erprobte übliche Bestimmungsreihenfolge 1. Eisen, 2. Titan beibehalten. Da aber das Mangan nicht nach dem Eisen bestimmbar war, also nicht dazwischen eingeschaltet werden konnte (wegen des durch die Permanganattitration des Eisens eingeführten Mangans), so suchte ich die Reihenfolge umzukehren und das Mangan dazwischen einzuschieben: also 1. Titan, 2. Mangan, 3. Eisen, was den Nachteil der notwendigen länger dauernden Zerstörung der Titanperoxydfärbung hat. Erst später versuchte ich, das Mangan vorauszustellen und in der Reihenfolge 1. Mangan, 2. Eisen, 3. Titan zu arbeiten und schließlich: 1. Mangan, 2. Titan, 3. Eisen. Diese letzte Reihenfolge, bei der ich verblieb, hat den großen Vorteil, daß nach der Mangancolorimetrie durch den Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd nicht nur die Titanfärbung erzeugt wird, sondern gleichzeitig auch automatisch in der elegantesten Weise die Permanganatfarbe momentan zerstört wird. Auch ist diese Reihenfolge deshalb der früheren 1. Titan, 2. Mangan, 3. Eisen vorzuziehen, weil normalerweise viel mehr Titan als Mangan vorhanden ist, daher Titan in größerem Volumen zu colorimetrieren ist als das Mangan, was bei der Reihenfolge Titan vor dem Mangan ein neuerliches Konzentrieren erfordern würde.

Zur Oxydation des Mangans zwecks Colorimetrie wurde das Silber-Persulfatverfahren gewählt, da es, obwohl gewöhnlich in salpetersaurer Lösung ausgeführt, doch auch in schwefelsaurer Lösung anwendbar ist,

welche in unserem Fall vorliegt; ferner, weil Silber bei der Weiterverarbeitung voraussichtlich nicht hindert, falls nötig, leicht entfernbar ist und Persulfat die Weiterführung der Analyse überhaupt nicht stört, bezw. zersetzt wird.

Dabei wurden zuerst das gebräuchliche Silbernitrat und Ammoniumpersulfat angewendet. Aber es war bald ersichtlich, daß Silbernitrat hier nicht statthaft ist, weil die spätere Reduktion des Eisens durch Schwefelwasserstoff dadurch behindert wäre und dabei auch eine Reduktion des Nitrates erfolgen würde, mit unrichtiger Beeinflussung der Eisentitration, falls man nicht die Stickstoffverbindungen vorher entfernt. Es wurde deshalb Silbersulfat gewählt, mit gleich guter Wirkung. Später fand sich auch, daß Ammoniumpersulfat hier nicht anwendbar ist, weil Ammon vom Silbersalz und Persulfat katalytisch in Nitrat übergeführt wird, das aus dem vorerwähnten Grunde zu vermeiden ist. Deshalb wurde Kaliumpersulfat angewendet.

Die Manganoxydation erfolgt also nicht mit dem üblichen Silbernitrat und Ammonpersulfat, sondern mit Silbersulfat und Kaliumpersulfat.

Bei den praktischen Anwendungsversuchen ergab sich aber bei dieser Manganoxydation manchmal eine sehr störende Trübung, in anderen Fällen keine Permanganatfarbe, oder gar statt dessen überraschend die gelbe Titanoxydationsfarbe. Bei näherer Untersuchung darüber zeigte sich, daß eine Hauptschwierigkeit der richtige Säuregehalt ist. Bei zu wenig Säure kann Mangan teilweise ausfallen, zuviel Säure aber stört oder verhindert gar die Permanganatbildung. Ferner ergab sich, daß die erwähnte, manchmal ganz unerwartet erfolgende, sehr deutliche und hinderliche Gelbfärbung durch Titanoxydation gleichfalls bei höherem Säuregehalt auftritt. Somit war auch wegen des Titans weder zu wenig Säure anzuwenden (damit nicht Titan ausfällt), noch auch zuviel (damit nicht auch Titan oxydiert wird).

Demnach mußte die Frage des Minimal- und Maximalsäuregehaltes sowohl wegen des Mangans als auch wegen des Titans untersucht werden, um — wenn möglich — ein allen vier Bedingungen genügend entsprechendes Kompromiß zu finden. Das Resultat war, daß ein solches Gebiet wohl existiert; es liegt zwischen 5—7 Vol.-% freier Schwefelsäure.

Zur Herstellung dieses richtigen Säuregehaltes mußte nun auch die Menge freier Säure festgestellt werden, welche nach dem Pyrosulfataufschluß verbleibt, um den erforderlichen Zusatz freier Schwefelsäure zu erfahren. Dieser beträgt rund 10 *ccm* Schwefelsäure (1:1) in 100 *ccm* Lösung. Aus dem zuzusetzenden Persulfat wird zwar auch Säure frei, aber nur in solcher Menge, daß sie hier den richtigen Säuregehalt nicht störend verändert.

Äußerst wichtig ist auch die Oxydationstemperatur. Sie darf nicht zu niedrig sein (damit Mangan genügend oxydiert wird), aber auch nicht zu hoch, weil sich sonst Titan leicht mit oxydiert. Auch diesbezüglich ergab sich durch systematische Untersuchung ein den beiden Bedingungen entsprechendes Zwischengebiet, welches bei 75° bis höchstens 80° C liegt. Dieser Temperatur darf die Lösung höchstens wenige Minuten ausgesetzt sein, damit nicht Titan vorzeitig mit oxydiert wird.

Nachdem nun anscheinend alle wichtigen Umstände geklärt waren, wurde bei praktischen Analysen gefunden, daß trotz dieser genau eingehaltenen Bedingungen bei der Manganoxydation doch eine bräunlichgelbliche Mißfärbung mit schwacher Trübung auftrat, welche sehr störend wirkte und trotz vieler Versuche lange nicht aufgeklärt und beseitigt werden konnte. Bei systematischer Untersuchung darüber — besonders auch bei Vergleich mit störungsfreien synthetischen Versuchen — ergab sich überraschenderweise, daß die Ursache weder von Mangan noch auch von Titan oder von der Ferrieisenfärbung allein (welche Vermutung naheliegend war) oder von Silberperoxyd herrührt, sondern einem Bestandteil zuzuschreiben ist, der bei den synthetischen Versuchen nicht vorhanden ist, wohl aber bei der praktischen Analyse in der Lösung nach der Pyrosulfataufschließung. Die Vermutung entstand schließlich, daß vielleicht etwas Platin, das bei der Pyrosulfatschmelze im Platintiegel gelöst wird, die Ursache ist. Diesbezügliche vergleichende Versuche, ohne und mit Ausfällung des Platins vor der Manganoxydation bestätigten diese Vermutung vollauf; nach Beseitigung des Platins war auch diese Störung behoben, und es ergab sich daraus die Notwendigkeit, nach der Pyrosulfatschmelze zuerst das Platin abzuscheiden.

Bei sehr wenig Mangan stören größere Mengen Ferrieisen außerordentlich den colorimetrischen Vergleich, und es wurden deshalb auch viele Versuche zur praktischsten Ausschaltung dieses Einflusses ausgeführt. Die schließlich am geeignetsten befundene Art ist in der Arbeitsvorschrift wiedergegeben.

Nach Abschluß der Ausarbeitung konnte als Verbesserung — auf Grund einer Idee von Ing. K. Fabich — noch eine einfache Kontrolle des richtigen Säuregehaltes nach der Pyrosulfatschmelze gefunden werden. Je nach Dauer der Schmelzung und der Stärke des Erhitzens gehen ja verschiedene Mengen Schwefelsäuredämpfe weg, und es ist daher der in der Schmelze zurückbleibende Gehalt an freier Schwefelsäure etwas veränderlich. Dadurch kann sich aber der zur richtigen Manganoxydation nach Zusatz von 10 *ccm* Schwefelsäure (1:1) notwendige Gehalt an freier Säure in abnormen Fällen nachteilig verschieben. Es wurde festgestellt, daß bei der Pyrosulfataufschließung durchschnittlich eine Gewichtsabnahme von rund 0,7—0,8 *g* erfolgt; auf Grund dessen

ist der notwendige Säurezusatz von 10 *ccm* Schwefelsäure (1:1) ermittelt worden, unter Berücksichtigung der von den vorhandenen Basen gebundenen Schwefelsäuremenge. Ist die Abnahme nach der Aufschließung geringer, so wird noch weiter erhitzt und nach einiger Zeit abermals die Abnahme kontrolliert. War jedoch die Abnahme schon zu groß, bezw. die Schmelze schon zu schwerflüssig geworden, so gibt man am einfachsten nach dem Erkalten einige Tropfen konz. Schwefelsäure dazu, erhitzt weiter und kontrolliert nach einiger Zeit. Dazu ist es aber notwendig, nach dem Zusatz des Pyrosulfatgemisches, vor Beginn der Aufschließung, den Tiegel samt Deckel und Inhalt auf höchstens 0,01 *g* genau zu wägen, um später die Gewichtsabnahme verfolgen zu können und etwa abweichende Säure zu berücksichtigen, am einfachsten durch entsprechend veränderte Menge der beim Auflösen zuzusetzenden Schwefelsäure.

Dieser Vorgang der Kontrolle bewährte sich, doch zeigte sich noch später daß er praktisch nicht unbedingt notwendig ist. Eine Nachprüfung der Grenzen, innerhalb welcher die Menge der freien Schwefelsäure schwanken darf, damit die Manganoxydation störungsfrei gelingt, und der daraus sich ergebenden Grenzen, innerhalb welcher die Menge der während der Aufschließung verdampfenden Schwefelsäure liegen kann, zeigte: Daß normalerweise die praktischen Abweichungen in der Schwefelsäureverdampfung nicht so groß werden, daß sie die zum Gelingen der Manganoxydation einzuhaltenden Grenzen überschreiten; unter der Voraussetzung, daß der nachherige Säurezusatz nach dem Auflösen der Schmelze mit 10 *ccm* Schwefelsäure (1:1) konstant eingehalten wird. Nur wenn die Aufschließung ungewöhnlich lange dauerte oder stärker erhitzt werden mußte, also abnormer Verlust an Schwefeltrioxyd stattfand, so daß die Schmelze zu dickflüssig wurde oder gar schon Krusten bildete, aber doch wegen noch nicht vollständiger Beendigung weiter erhitzt werden mußte, bezw. einige Tropfen Schwefelsäure zugegeben wurden, ist eine solche Kontrolle durch Wägung wohl notwendig und deshalb sicherheitshalber das Wägen vor Beginn des Erhitzens ratsam.

Bezüglich der Veränderung im Säuregehalt durch abnorm hohen oder geringen Gehalt an Sesquioxyden verweise ich auf den zweiten Teil „Experimentelle Begründung". Es genüge hier die Feststellung, daß bei Silicatgesteinen die praktisch vorkommenden äußersten Grenzen, sogar von Raritäten, noch zu keiner Abänderung nötigen.

Arbeitsvorschrift.

Aus 1 *g* Probe werden nach Carbonataufschließung und doppelter Kieselsäureabscheidung im Filtrat die Sesquioxyde (Al, Fe mit Ti, Gesamt-Mn, P_2O_5, Zr etc.) durch Ammoniak (in sehr kleinem Überschuß) und Wasserstoffsuperoxyd gefällt, filtriert und oberflächlich gewaschen.

Dann wird der Niederschlag samt Filter im Fällungsbecherglas mit Salpetersäure (etwa 1:1 oder etwas verdünnter) sehr gut durchfeuchtet und einige Zeit kalt[1]) stehen gelassen, einige Male mit dem Glasstab durchgeknetet und gerührt, bis Lösung des Niederschlages eingetreten ist (etwa $^1/_4$ Stunde), was an dem Verschwinden der braunroten Färbung des Eisenhydroxyds kenntlich ist. Nun wird mit heißem Wasser verdünnt und in Gegenwart des Filterbreies neuerlich mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd gefällt, dann filtriert und mit ammonnitrathaltigem heißen Wasser Cl-frei gewaschen[2]). Die vereinigten Filtrate und Waschwässer werden in einer Platinschale auf etwa 150—100 *ccm* konzentriert[3]) unter gelegentlicher Zugabe von 1—2 Tropfen Ammoniak zwecks Abscheidung der noch gelösten Reste Aluminium[4]) (und von etwaigem Eisen), welche gleichfalls (gesondert) filtriert und mit ammonnitrathaltigem Wasser aus-

[1]) Bei höherer Temperatur wird das Filter angegriffen und die gelöste organische Substanz verursacht dann unvollständige Fällung der Sesquioxyde. Das ist zwar meist an der Färbung des zweiten Filtrates erkennbar, aber ein Fehler, der sich nur sehr umständlich wieder beheben läßt, weshalb man in solchem Fall am besten von neuem beginnt.

[2]) Die Fällung mit einem möglichst geringen Ammoniaküberschuß ist in Gegenwart des Filterbreies auch bei langjähriger Übung nicht so leicht mit dem Auge kontrollierbar wie die erste Fällung ohne Filterbrei. Als Kennzeichen sind deshalb gemeinsam verwendbar: Die bräunliche Färbung des Filterbreies durch ausfallendes Eisenhydroxyd (fällt bei eisenarmen Gesteinen weg), worauf die überstehende Flüssigkeit nach dem Absetzen wasserhell und klar sein muß; merklicher aber schwacher Geruch nach Ammoniak (ist nur verläßlich, wenn nach dem Mischen stets die Wände abgespült werden, weil sonst ein an der Becherglaswand befindlicher Tropfen Ammoniak deutlichen Geruch gibt, trotz saurer Reaktion der Flüssigkeit); Prüfung auf schwach alkalische Reaktion mit Indikatorpapier. Ist die Lösung vermutlich bereits zu stark ammoniakalisch, so gibt man in Anteilen von wenigen Tropfen Salz- oder Salpetersäure zu bis zum Eintritt schwach saurer Reaktion, und dann vorsichtig tropfenweise Ammoniak unter steter Prüfung, mit schließlichem Überschuß von nur wenigen Tropfen.

[3]) Eine Gefahr, daß durch die vorhandenen Chloride und Nitrate hierbei Platin gelöst wird, besteht nach meinen Versuchen hierüber in dieser schwach ammoniakalischen Lösung nicht.

[4]) Besonders wenn das Konzentrieren soweit getrieben wird, daß sich fast oder bereits etwas Natriumchlorid auszuscheiden beginnt (das man dann wieder löst), scheidet sich manchmal eine kleine Menge eines hell-strohgelben, sehr schweren körnigen Niederschlages ab, über dessen unbekannte Natur ich eine sehr schwierige und langwierige Mikrountersuchung durchführte, die gesondert veröffentlicht werden soll. Er unterscheidet sich in der Platinschale deutlichst von den viel leichteren Tonerdeflöckchen, welche durch rotierende Bewegung der Schale und kurzes Absetzen leicht abgeschlämmt und gesondert filtriert werden können. Etwa mitgerissene Teile des schweren Niederschlages stören deshalb nicht, weil sie beim Waschen mit heißem Wasser löslich sind. Auf diese Art kann der Niederschlag auch ganz in Lösung gebracht werden, ohne zu stören.

gewaschen werden[1]). Diese Aluminiumreste samt dem Hauptniederschlag der Sesquioxyde glüht und wägt man nun in dem gewogenen Platintiegel, welcher den gewogenen Rückstand vom Abrauchen der Kieselsäure mit Flußsäure und Schwefelsäure enthält.

Für besonders genaue Analysen[2]) ist es vorzuziehen — wegen der Möglichkeit, daß im Abrauchrückstand der Kieselsäure sich kleine Mengen Calcium und Magnesium befinden können — den Abrauchrückstand der Kieselsäure mit Salzsäure zu behandeln (oder zuerst mit Soda zu schmelzen und dann in Salzsäure zu lösen) und vor der Ammoniakfällung mit dem Filtrat von der Kieselsäure zu vereinigen. In diesem Fall können die Sesquioxyde in einem beliebigen Platintiegel gewogen und aufgeschlossen werden.

Der Niederschlag wird im gleichen Tiegel, in dem er gewogen wurde, mit 4 *g* Natrium- und 4 *g* Kaliumpyrosulfat[3]) [jedes nur auf etwa 0,1 *g* genau abgewogen[4])] und über kleiner, allmählich etwas größerer Flamme

---

[1]) Ein sehr verbreiteter schwerer Fehler — auf den nachdrücklichst hingewiesen werden muß — ist es, die Al- und Fe-Reste nicht abzuscheiden. Denn wird eine Schwefelammonfällung ausgeführt, so ist dann diese verunreinigt. Und folgt keine Schwefelammonfällung, so können sich die Al-Reste vor der Ca-Fällung ausscheiden und diese verunreinigen (oder später die Mg-Fällung mit Phosphat). Ferner wird dadurch eine etwaige Strontiumtrennung in der Hauptportion erschwert, besonders wenn sie mit einer Bestimmung des Mn-Anteils beim Ca zu verbinden ist. In diesem Fall könnte, um den Al-Rest sicher zu entfernen, die zweite Ca-Fällung nicht durch bloßes Auflösen (nach dem Filtrieren) und Wiederfällen ausgeführt werden, sondern müßte nach der ersten Fällung geglüht werden, um das Oxalat zu zerstören (wobei die Tonerde schwerlöslich wird), dann erst könnte man lösen, mit Ammoniak den Al-Rest abscheiden, filtrieren und erst jetzt das Ca nochmals fällen. Das ist aber komplizierter als wenn man gleich die Al-Reste abscheidet.

Bei dieser Gelegenheit sei erwähnt, daß die Ausfällung von Al-Spuren mit Ammoniak vielen Analytikern mißlingt, besonders auch in der Mineralwasseranalyse. Entweder wird nämlich durch mitgefällte Verunreinigungen viel zu viel gefunden, oder aber — häufiger — in Unkenntnis der heiklen Fällungsbedingungen viel zu wenig oder gar nichts. Das Volumen muß entsprechend klein sein (möglichst unter 100 *ccm*), der Ammoniaküberschuß darf nur minimal sein, und dann muß längere Zeit auf dem Wasserbad oder auf einer Platte weiter erhitzt werden, bis sich (oft erst nach $^1/_2$ Stunde oder länger) die Al-Spuren allmählich durch Trübung und Flockung ausscheiden. — [2]) Vergl. hierzu diese Ztschrft. **93**, 298 (1933), Zeile 19 von oben. — [3]) Die Mischung wird deshalb genommen, weil das Natriumsalz rascher aufschließt, das Kaliumsalz aber die Schmelze klarer hält und besser beobachten läßt. Über die Bereitung der Pyrosulfate siehe Hillebrand und Washington. Die Pyrosulfate sollen gut verschlossen aufbewahrt werden, damit sie nicht Feuchtigkeit anziehen und dadurch dann bei etwaiger Kontrolle der Gewichtsabnahme während der Aufschließung eine unrichtige (zu hohe) Schwefelsäureverdampfung vortäuschen. — [4]) Gegebenenfalls wird hierauf der gefüllte Tiegel samt Deckel gewogen, auf höchstens 0,01 *g* genau.

geschmolzen bis zur vollständigen Auflösung, was normalerweise einige Stunden dauert. Ist die Schmelze schon zu dickflüssig geworden und noch nicht alles gelöst, so werden nach dem Abkühlen zwecks Fortsetzung der Aufschließung einige Tropfen konz. Schwefelsäure zugegeben. Nach Beendigung wird vorteilhaft durch Wägung der richtige Säuregehalt kontrolliert (Gewichtsabnahme 0,7—0,8 *g*). Nach dem Abkühlen mit 100—120 *ccm* Wasser und 10 *ccm*[1]) Schwefelsäure (1:1) löst man warm auf, entfernt den Tiegel unter Abspülen und löst auch die Reste auf dem Deckel weg. Ist nur wenig ungelöst, so braucht nicht filtriert zu werden; ein größerer Rest Unlösliches aber müßte abfiltriert, mit Pyrosulfat neuerlich aufgeschlossen und in wenig Wasser oder der schon vorhandenen Hauptlösung aufgelöst werden. Auch wenn man dazu bis zu 1 *g* Pyrosulfat verwendet, ist der daraus entstehende Säurezuwachs so gering (rund 0,3 *g* freies Schwefeltrioxyd), daß er nicht berücksichtigt werden muß.

In die Lösung der Schmelze wird nun zur Abscheidung des Platins Schwefelwasserstoff eingeleitet, schließlich in der Hitze, worauf filtriert und auf unter 100 *ccm* (etwa 70 *ccm*, z. B. in vorher markiertem Becherglas) konzentriert wird. Dabei wird gleichzeitig der Schwefelwasserstoff völlig entfernt. Falls nun eine Trübung von Schwefel vorhanden ist, so wird mit etwa ¼ *g* Kaliumpersulfat (Cl-frei) erhitzt, wodurch gleichzeitig das Eisen wieder oxydiert wird, und dann abgekühlt. War die Lösung nicht von Schwefel trüb, so fällt diese Oxydation weg[2]).

Nun setzt man für die durchschnittlichen Mangangehalte 5—10 *ccm* Silbersulfatlösung (5, bezw. 2%ig) zu. Wenn dabei eine Trübung von Chlorsilber entsteht, so wird etwas Filterbrei zugegeben, einige Zeit stark gerührt und durch ein dichtes Filter filtriert, wenn nötig, 2mal; absolut klar muß die Lösung nicht sein, aber eine stärkere Trübung darf nicht vorhanden sein, weil diese die Farbvergleichung sehr stört. Ein Nachwaschen bei dieser Filtration ist für die Bestimmung des Mangans wegen dessen kleiner Menge meist nicht notwendig und vergrößert nur unerwünscht das Volumen. Jedoch ist das Waschen wegen der Titan- und besonders wegen der Eisenbestimmung notwendig; deshalb ist dieses Waschwasser zweckmäßig nach der Mangancolorimetrie mit der Hauptlösung zu vereinigen. Nach dem Silbersulfat wird dann ½—1 *g* Kaliumpersulfat

[1]) Abgemessen in kleiner Mensur; eine Differenz von wenigen Zehntel *ccm* ist ohne Belang. — [2]) Will man den kleinen Kieselsäure-Rest aus der Schmelze gewinnen [W. F. Hillebrand, Analyse der Silicat- und Carbonat-Gesteine, S. 105 (1910)], so müßte deren Lösung (nach etwaiger neuerlicher Aufschließung einer größeren Menge von Ungelöstem und Vereinigung) möglichst stark konzentriert werden; nach Verdünnung, Filtration, Wägung, Flußsäure-Behandlung zur Korrektur, etwaiger Aufschließung des Rückstands und Vereinigung leitet man nun erst Schwefelwasserstoff ein usw.

zugegeben, wobei sehr darauf zu achten ist, daß mit diesem Pulver nicht kleine Stückchen Kork oder Wachs usw. (vom Stopfen) mitgeführt werden, welche reduzierend wirken könnten, was sehr stören würde.

Hierauf verdünnt man bis auf wenig unter 100 *ccm* (etwa 90 *ccm*, in vorher markiertem Becherglas von ungefähr 125 *ccm* Inhalt), setzt ein kurzes 100° C-Thermometer ein und erhitzt mit kleiner Flamme — deren Spitze nicht den Becherglasboden berührt, um örtliche Überhitzung zu vermeiden — auf 75 bis höchstens 80° C unter Umrühren mit dem Thermometer. Dann läßt man unter Kleinstellen der Flamme wenige (1—2) Minuten bei dieser Temperatur stehen, löscht die Flamme, läßt nochmals 1—2 Minuten stehen (beläßt im ganzen also nicht länger als höchstens 5 Minuten bei dieser Temperatur) und kühlt hierauf durch Einstellen in kaltes Wasser rasch ab. Man führt in einen Meßkolben über, füllt mit Wasser auf 100 (oder 125) *ccm* auf[1]) und colorimetriert das Mangan.

Darauf setzt man Wasserstoffsuperoxyd zu, wodurch die Titanfärbung entsteht und gleichzeitig die Permanganatfärbung zerstört wird, und colorimetriert in entsprechend größerem Volumen das Titan.

Nachher erhitzt man einige Zeit bedeckt nahe dem Siedepunkt, bis die Hauptmenge Wasserstoffsuperoxyd (und Persulfat) zerstört ist, wobei die Titanperoxydfärbung allmählich verblaßt. Gegebenenfalls konzentriert man auch etwas, falls viel Titan vorhanden war und deshalb ein wesentlich größereres Volumen als etwa $^1/_4\,l$ vorliegt. Und nun leitet man zur Eisenreduktion nach Hillebrands Angaben Schwefelwasserstoff ein und titriert das Eisen nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs durch Kohlensäure.

Die Arbeit von G. E. F. Lundell und H. B. Knowles[2]) hat zwar nach mancher Angabe die Eisenreduktion durch Schwefelwasserstoff als fehlerhaft erwiesen. Aber wenn man die Originalarbeit studiert, so findet man, daß die Sache gar nicht so arg ist. Denn die von den Autoren erhaltenen Abweichungen bewegen sich überhaupt nur zwischen wenigen Zehntel *mg* bis zu wenigen *mg* Eisen; nur Ausnahmefälle gehen darüber hinaus. Erstere Differenzen sind an und für sich schon sehr klein, wenn man bedenkt, daß 0,1 *ccm* 0,1 n-Permanganatlösung rund $^1/_2$ *mg* Eisen entspricht, 1 Tropfen Unterschied beim Titrieren also nur 0,2 *mg* Fe. Bei Durchsicht der Tab. I von Lundell und Knowles ergibt sich (unter Weglassung der Fälle abnorm kleinen Säuregehaltes, der ja leicht zu vermeiden ist, bezw. praktisch hier überhaupt nicht in Betracht kommt), daß das Reduktionsvolumen keine dominierende Rolle spielt, wenn man

[1]) Bei abnorm viel Mangan kann stärkere Verdünnung erforderlich werden. — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **43**, 1560 (1921); vergl. diese Ztschrft. **62**, 74 (1923). W. F. Hillebrand und G. E. F. Lundell, Applied Inorganic Analysis, S. 304 (1929).

nur die Schwefelwasserstoffreduktion in der Kälte beginnt und etwa ½ Stunde fortsetzt, hierauf erwärmt und auch in der Hitze noch eine Weile reduziert. Dann betragen die Differenzen auch im Volumen von 300 *ccm* maximal nur 1—1½ *mg* Fe.

Die Resultate, welche mit der von Lundell und Knowles modifizierten Schwefelwasserstoffreduktion[1]) erhalten wurden, sind ganz vorzüglich und ergeben (nach Tab. II) nur Differenzen von 0,0—0.3 *mg* Fe. Von einer Fehlerhaftigkeit dieser modifizierten Methode zu sprechen, wäre deshalb ganz unzutreffend; wären nur alle Methoden so genau!

Diese Modifikation der Eisenreduktion durch Schwefelwasserstoff läßt sich aber sehr gut mit meiner Manganbestimmungsart verbinden: durch Konzentrieren auf etwa 100 *ccm* nach der Titanbestimmung, worauf die Lösung einen Säuregehalt von rund 5 Vol.-% besitzt, bei welchem auch nach Lundell-Knowles (S. 1565) vollständige Reduktion leicht erreichbar ist („Complete reduction in 5% by volume is easily attained"). Die weitere Arbeitsvorschrift nach dem Konzentrieren wäre also: ½ Stunde lang kalt reduzieren, dann ¼ Stunde lang heiß (gegebenenfalls etwas abkühlen, filtrieren und nochmals kurz Schwefelwasserstoff einleiten), 10 *ccm* Schwefelsäure (1 : 1) zusetzen (weil in unserem Fall schon ein höherer Säuregehalt vorliegt) und unter Einleiten von Kohlensäure ½ –1 Stunde lang konzentrierend kochen[2]) bis zur völligen Schwefelwasserstoffvertreibung, dann abkühlen, verdünnen und titrieren.

Ist nicht die äußerste Genauigkeit erforderlich, sondern Zeitersparnis wichtiger, dann kann man mit einem Maximalfehler von nur ungefähr 0,1% (siehe oben) ein Konzentrieren nach der Titanbestimmung normalerweise unterlassen. Denn da die Manganbestimmung im Volumen von 100 (—125) *ccm* erfolgt, und die Lösung dann — bei einem durchschnittlichen Titangehalt der Silicatgesteine von rund 1% TiO_2 — für die Titancolorimetrie ohnedies auf nicht mehr als 150—200 *ccm* aufgefüllt werden muß, so ergibt sich nach der darauffolgenden Schwefelwasserstoffreduktion und dem Auswaschen nach der Filtration ein Volumen von ungefähr 200—250 *ccm*; also zwischen dem Optimum von 100 *ccm* und dem Volumen von 300 *ccm*, bei welchem auch noch praktisch annehmbare Resultate erhalten werden. Nur bei hohem Titangehalt, welcher zu stärkerer Verdünnung bei der colorimetrischen Bestimmung nötigt,

[1]) 100 *ccm* Volumen; kein zu niedriger aber auch kein zu hoher Säuregehalt (durchschnittlich 2½ Vol.-%); zuerst in der Kälte ½ Stunde lang einleiten, dann 15 Minuten lang heiß; nach Zusatz weiterer 15 *ccm* Schwefelsäure (1 : 1) im Kohlensäurestrom kochen. — [2]) Ausscheidung von Salzen ist dabei trotz der in unserem Fall großen Salzmenge nicht zu befürchten. Denn 4 *g* K- und 4 *g* Na-Pyrosulfat sind in 50 *ccm* bei einem Gesamt-Säuregehalt von 5 Vol.-% nicht nur leicht löslich, sondern beim Konzentrieren auf sogar unter die Hälfte (20 *ccm*) tritt weder in der Hitze noch auch nach vollständigem Abkühlen eine Abscheidung ein.

wird es — falls hierbei auf mehr als 250 *ccm* aufgefüllt werden mußte und deshalb das Reduktionsvolumen über 300 *ccm* betragen würde — doch erforderlich sein, vor dem Reduzieren zu konzentrieren.

Dieses Konzentrieren ließe sich auch vermeiden, wenn man die Bestimmungsreihenfolge 1. Mn, 2. Fe, 3. Ti wählt, weil nach der Manganbestimmung die Flüssigkeit ohnedies nicht viel mehr als 100 *ccm* beträgt.

Übrigens wäre nach Durchführung der Manganbestimmung in meiner Art auch die von Lundell-Knowles empfohlene Reduktion mit schwefliger Säure bei der Eisenbestimmung zum Schluß anwendbar.

Ergänzendes zur Mangancolorimetrie.

Die Permanganatstandardlösung für die Vergleichslösung wird am einfachsten stets frisch bereitet durch Auflösen von 4½ *mg* Kaliumpermanganat in 100 *ccm* Wasser (= 0,2 *mg* MnO/10 *ccm*). Für möglichst genaue Bestimmungen ist aber eine eingestellte Mangansulfatlösung ebenso zu oxydieren wie die Probe und als Vergleichslösung zu verwenden. Je nach der Farbstärke der Probe pipettiert man 1—25 *ccm* der Permanganatstandardlösung ab und verdünnt im Colorimeter. Sollte die Probe ganz ausnahmsweise einmal dunker sein als die Standardlösung, so wäre natürlich erstere stärker zu verdünnen.

Eindringlichst ist davor zu warnen, bei der Mangancolorimetrie ein Duboscqcolorimeter anzuwenden oder eine ähnliche Konstruktion auf dem Prinzip des Vergleiches verschiedener Schichthöhen; denn es ist dabei meistens infolge verschiedenartiger Farbnuancen unmöglich, einen wirklich sicheren Farbvergleich durchzuführen. Viel besser gelingt dies bei der Mangancolorimetrie mit dem Colorimeter Weller-Hillebrand[1]) auf dem Prinzip der Verdünnung bis zu gleicher Färbung bei gleicher Schichtdicke. Das ist eine sehr wenig bekannte, in der Literatur nicht erwähnte Tatsache, die aber durch vielfache eigene Erfahrung gesichert und auch von meinem mehrjährigen Mitarbeiter Ing. K. Fabich beobachtet worden ist. Vollbestätigt fand ich diese Erfahrung in Hillebrand-Lundells Applied Inorganic Analysis, S. 26 (1929).

Auch einer anderen, gewöhnlich nicht erwähnten Ursache der Entstehung verschiedener Färbung ist Aufmerksamkeit zuzuwenden; nämlich der Beseitigung der Gasbläschen (sowohl bei der Mangan- als auch bei der Titancolorimetrie) durch wiederholtes schwaches Rühren mit einem Glasstab knapp vor dem Vergleich.

Für große Genauigkeit, und besonders bei sehr wenig Mangan neben viel Eisen, ist es ferner notwendig, die Eisenfärbung vom Ferrisulfat zu berücksichtigen. Das ist hier viel wichtiger — weil diese Färbung hier viel störender ist — als bei der Titancolorimetrie. Von den beiden

[1]) W. F. Hillebrand, Analyse der Silicat- und Carbonatgesteine, S. 27 (1910).

hier möglichen Wegen, nämlich Beseitigung der Ferrifärbung durch Phosphorsäurezusatz zur Probe oder Zugabe von Ferrieisen zur Vergleichslösung, beeinflußt der erstere die folgende Titancolorimetrie (bezw. Titanperoxydfarbe) und erfordert bei dieser Bestimmung einen gleichen Phosphorsäurezusatz zur Vergleichslösung. Überdies wäre es auch notwendig, vor Verwendung von Phosphorsäure zu untersuchen, ob diese nicht vielleicht auch die Permanganatfarbe selbst beeinflußt. Deshalb wurde schließlich der Zusatz von Ferrisulfat gewählt. Dabei genügt es, wenn der Ferrigehalt der Vergleichslösung nur ungefähr derselbe ist wie in der Probe. Und es ist viel besser, den Eisengehalt zu berücksichtigen, auch wenn nur eine Lösung von abgewogenem Kaliumpermanganat zum Vergleich genommen wird, als wenn man — wie gewöhnlich empfohlen wird — eine Manganlösung selbst oxydiert aber die Eisenfärbung vernachlässigt. Merkwürdigerweise enthält weder die deutsche Ausgabe von Hillebrands Anleitung noch auch Hillebrand-Lundells Werk eine Bemerkung über diese Störung der Mangancolorimetrie durch das Ferrieisen und ihre Behebung, sondern es wird nur bei der Titancolorimetrie der Einfluß des Eisens angegeben, wo er jedoch praktisch weniger stört als bei Mangan. Auch H. S. Washington[1]) erwähnt darüber nichts und schreibt sogar, der Farbvergleich sei bei Mangan leichter als bei Titan, was nach meiner Erfahrung gerade umgekehrt ist, aber möglicherweise mit subjektiven Verschiedenheiten der Farbenempfindlichkeit zusammenhängt.

Als praktische Ausführung blieb ich nach verschiedenen anderen Versuchen bei folgendem: Da der Gehalt der Probe an Gesamteisen nicht vor dem Mangangehalt bestimmbar ist (Einführung von viel Mangan bei der Eisentitration), so wird der ungefähre Eisengehalt colorimetrisch aus der vorhandenen Ferrisulfatfärbung vor der Manganoxydation festgestellt, und zwar gar nicht zahlenmäßig, sondern es wird mit Hilfe einer starken Ferrisulfatlösung gleich bestimmt, wieviel von ihr notwendig ist, um eine Lösung gleicher Färbung, bezw. Konzentration zu ergeben; und mit dieser Ferrilösung wird durch Auflösen von Permanganat die Vergleichslösung hergestellt und letztere bei der Mangancolorimetrie auch wieder mit dieser Ferrilösung weiter verdünnt.

Im einzelnen führe ich das so aus, daß vor der Manganoxydation die Probelösung (Volumen etwa 90 *ccm*) in einer cylindrischen 100 *ccm*-Mensur annähernd abgemessen wird [a *ccm*[2])], worauf in einem Becherglas die Farbstärke des Ferrisulfats festgestellt wird, bezw. eine Lösung gleichen Gehaltes an Ferrisulfat hergestellt wird. In ein zweites, gleich großes Becherglas kommt ein angenähert gemessenes Volumen von etwa

[1]) The Chemical Analysis of Rocks, 4. Aufl. (1930). — [2]) Nach der Mangancolorimetrie ist aber alles auszuwaschen und zu vereinigen, damit in der Titan- und besonders Eisenbestimmung kein Fehler entsteht.

5%iger Schwefelsäure, zu welcher aus einer Bürette eine sehr starke (kalt gesättigte) Lösung von Ferrisulfat (gegebenenfalls Ferrikalium- oder Ferri-Ammonsulfat) in 5%iger Schwefelsäure bis zur Farbgleichheit mit der Probe zugegeben wird.

Wenn dieser Farbvergleich durch horizontale Durchsicht (gleiche Schichtdicke bei gleichen Gläsern) vorgenommen wird, so braucht das Volumen der Vergleichslösung nicht dasselbe wie das der Probe zu sein, muß aber wohl gemessen sein. Jedoch bei Vergleich durch vertikale Aufsicht von oben muß die Schichthöhe in beiden Fällen gleich sein.

Nach erreichter Farbgleichheit ist die Vergleichslösung noch mit Wasser zu verdünnen im Verhältnis a:100 (bezw. 125), weil ja die Probe nach der Oxydation auch auf 100 (bezw. 125) aufgefüllt wird.

Noch einfacher, aber weniger genau, führt man die Probelösung, ohne sie abzumessen, in ein Becherglas über, gibt in ein zweites gleiches Glas ebenso hoch 5%ige Schwefelsäure (annähernd gemessen) und setzt von der starken Ferrivorratslösung aus der Bürette bis zur Farbgleichheit zu.

Von dieser nach der genaueren oder einfachen Methode hergestellten Lösung mit dem Ferrigehalt der Probe bereitet man sich aber am besten gleich die doppelte Menge, da wenigstens 100 *ccm* zum Auflösen des Permanganats für die Standardlösung gebraucht werden und eine weitere Menge zum Verdünnen im Colorimeter benötigt wird.

Die Manganstandardlösung wird hergestellt durch Auflösen des abgewogenen Permanganats in der entsprechenden Menge dieser eben erwähnten Ferrilösung mit dem Eisengehalt der Probe. Zur Mangancolorimetrie ist ein bestimmtes Volumen (z. B. 10,0 *ccm*) dieser Standardlösung im Weller-Hillebrand-Colorimeter mit derselben (aber kein Permanganat enthaltenden) Ferrisulfatlösung vom Eisengehalt der Probe zu verdünnen, bis Farbgleichheit bezüglich der Permanganatfärbung mit der oxydierten Probe erreicht ist.

Für besondere Genauigkeit kann man Mangansulfat anstatt Permanganat in der beschriebenen Ferrisulfatlösung gleichen Eisengehalts wie die Probe auflösen und diese Lösung dann erst zu Permanganat oxydieren, was aber, wenn man nicht wieder an Genauigkeit verlieren will, weitere Berücksichtigung der Volumänderung durch das hierbei zugesetzte Silbersulfat verlangt. Auch wäre in diesem Fall nicht Ferriammonalaun zu nehmen, sondern das schwerlösliche Ferrisulfat[1]) oder Ferrikaliumsulfat, damit nicht bei der Oxydation Ammon in Nitrat verwandelt und dadurch die Eisenfärbung beeinflußt wird.

Gleich bei einer der ersten praktischen Anwendungen dieser Methode zeigte sich, daß sie bei Vorhandensein größerer Mengen Chrom nicht

[1]) In der Wärme viel leichter löslich, vor Verwendung aber abzukühlen, weil sonst stärker gefärbt.

ohne weiteres verwendbar ist, weil Chrom mitgefällt und durch Silber und Persulfat auch mitoxydiert wird, also, wenn in merklicher Menge zugegen, durch die Chromatfärbung die Mangancolorimetrie stört. Es gelang, für diesen Fall eine Abänderung des Verfahrens auszuarbeiten, welche im wesentlichen die Beibehaltung der ausgebildeten Methode ermöglicht. Darüber wird gesondert berichtet werden. Diese Störung durch manchmal vorhandene, etwas größere Mengen Chrom tritt übrigens auch bei der bisher üblichen Manganbestimmung in besonderem Anteil ein (sogar stärker, weil dabei das gesamte Chrom noch vorhanden ist), doch ist darüber in der ganzen Spezialliteratur nicht ein Wort zu finden[1]).

Natürlich könnte man das Mangan mit den Sesquioxyden statt durch Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd auch durch Bromzusatz oder andere Oxydationsmittel fällen, falls sie sich bewähren. Das wesentlich Neue meiner Methode besteht ja nicht in der Art der Manganfällung, sondern in der Weiterverarbeitung des Ammoniakniederschlages nach der Mitfällung des Gesamtmangans zur Ermöglichung der Bestimmung des letzteren neben jener der anderen Bestandteile in der Hauptportion. Allerdings wäre bei einer Abänderung des Oxydationsmittels bei der Fällung immer zu untersuchen, wie sich das Chrom dabei verhält und wie dementsprechend weiter zu arbeiten ist.

Auch könnte, besonders bei größerem Mangangehalt und dadurch erschwerter colorimetrischer Bestimmung, das nach dem beschriebenen Verfahren erhaltene Permanganat titriert werden: am besten durch eine Substanz, welche die Weiterarbeit nach der ausgebildeten Methode möglichst wenig stört und deshalb keine nachherige Abscheidung erfordert. Also z. B. mit Natriumoxalat, dessen geringer Überschuß durch Permanganat leicht beseitigt werden kann, oder wahrscheinlich noch besser durch titriertes Wasserstoffsuperoxyd.

Schließlich sei bemerkt, daß die beschriebene Methode nach langjährigen Vorarbeiten im Jahre 1924 und besonders 1925 im wesentlichen fertig ausgebildet wurde[2]). Seither hat sie sich in 10jähriger Benutzung bei der praktischen Arbeit gut bewährt, wobei sich allmählich noch weitere Verbesserungen und aufklärende Ergänzungsuntersuchungen ergaben, welche teils bereits angeführt wurden, teils noch folgen.

(Der Schluß der Arbeit folgt im nächsten Heft, beginnend auf S. 182).

[1]) Damit kann natürlich nicht gemeint sein, daß nicht die durch die Gegenwart von Chrom verursachten Störungen der Mangan-Bestimmung auch bisher schon bekannt gewesen wären. Die Angaben der Literatur beziehen sich allerdings meist auf die titrimetrische Manganbestimmung nach der Persulfatmethode. Vergl. z. B. J. Kassler, Untersuchungs-Methoden für Roheisen, Stahl- und Ferrolegierungen. Die Redaktion. — [2]) Siehe die Jahresberichte für 1923, 1924, 1925 und 1926 über die „Arbeiten im Chemischen Laboratorium" in den Verhandlungen der Geologischen Bundesanstalt Wien 1924—1927, S. 39, 43, 53—55 und 21.

Über die Bestimmung der Schwefelsäure in Lösungen von Aluminium-, Chrom- und Eisensulfaten.

Von

S. A. Tolkatscheff und **Julja Grigorjewna Titowa.**

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie der Universität zu Leningrad.

[Eingegangen am 17. Dezember 1935.]

Die Sulfate der dreiwertigen Metalle Aluminium, Chrom und Eisen finden in mehreren Industriezweigen, z. B. in der Textil-, Papier- und Lederindustrie Verwendung, und es ist dabei von Wichtigkeit, sowohl die freie als auch die gebundene Schwefelsäure in diesen Sulfatlösungen zu bestimmen. Die üblichen Methoden sind aber für die Fabrikpraxis zu langwierig.

Bei der gewichtsanalytischen Methode bedingt die Mitfällung des Metalls mit dem Bariumsulfat leicht erhebliche Fehler. Beim direkten alkalimetrischen Titrieren findet ein Mitreißen von Sulfat-Ionen in den entstehenden Hydroxydniederschlag statt, der Endpunkt tritt zu früh ein, die Resultate sind zu niedrig.

Wir versuchten zu einer einfachen, von diesen Fehlern freien Titrationsmethode zu gelangen, indem wir einen Alkaliüberschuß zusetzten und (bei Aluminium und Chromsalzlösungen, nachdem wir die Hydroxyde durch Kohlendioxyd wieder ausgefällt hatten,) die nicht an Sulfat gebundene Menge des Alkalis mit Säure zurücktitrierten.

Die Methode stützt sich also auf folgende, an dem Beispiel des Aluminiumsulfats erläuterten Reaktionen

$$Al_2(SO_4)_3 + 6\,NaOH = 2\,Al(OH)_3 + 3\,Na_2SO_4$$
$$Al(OH)_3 + 3\,NaOH = Al(ONa)_3 + 3\,H_2O$$
$$2\,Al(ONa)_3 + 6\,CO_2 = Al_2(CO_3)_3 + 3\,Na_2CO_3$$
$$Al_2(CO_3)_3 + 3\,H_2O = 2\,Al(OH)_3 + 3\,CO_2.$$

Praktisch hat man also zu der Lösung des Sulfats Natronlauge bekannten Gehalts zuzusetzen, bis eben ein Niederschlag entsteht, also die freie Schwefelsäure gebunden ist, dann weiter Natronlauge, bis sich der Niederschlag wieder gelöst hat, sowie noch einen gewissen Überschuß an Natronlauge und dann Kohlendioxyd einzuleiten, bis alles nicht an Sulfat-Ion gebundene Natrium in Form von Mono- oder Bicarbonat vorliegt. Dann titriert man mit Säure unter Benutzung von Methylorange zurück.

Für unsere Untersuchungen wurde eine ungefähr 0,25 n-Lösung von $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$ (chemisch rein, Marke „Kahlbaum") hergestellt und die prozentuale Zusammensetzung des Salzes, bezogen auf wasserfreies Salz, bestimmt. Das Analysenergebnis wurde auf Al_2O_3 und SO_3 berechnet. 25 *ccm* enthielten:

0,1067 *g*, entspr. 30,38% Al_2O_3
0,2445 *g*, entspr. 69,62% SO_3.

Die H_2SO_4-Bestimmung wurde titrimetrisch in folgender Weise ausgeführt:

Zu 20 *ccm* $Al_2(SO)_4)_3$-Lösung wurde ein Überschuß von 0,5 n-Natronlauge hinzugegeben; die so erhaltene Lösung von Aluminat wurde mit Wasser auf ungefähr 100 *ccm* verdünnt; hierauf wurde ein mäßig rascher CO_2-Strom geleitet, welcher den Alkaliüberschuß in Na_2CO_3 und $NaHCO_3$ überführte; die Lösung trübte sich durch ausfallendes Aluminiumhydroxyd, gebildet durch Hydrolyse des nichtstabilen Carbonats $Al_2(CO_3)_3$. Nach beendigter Ausfällung des Aluminiums in Form von $Al(OH)_3$ wurde das Durchleiten von CO_2 noch einige Minuten fortgesetzt. Darauf wurde die Einleitungsglasröhre außen und innen sorgfältig mit Wasser abgespült und der $Al(OH)_3$-Niederschlag auf einem ziemlich dichten Filter gesammelt. Es sei hier erwähnt, daß der durch Einleiten von CO_2 in eine Aluminatlösung bei Zimmertemperatur erhaltene Niederschlag feinkörnig ausfällt und die Neigung hat, durch das Filter zu laufen. Das Filtrat wurde in einem 250 *ccm*-Meßkolben aufgefangen. Der Niederschlag wurde mit verdünnter heißer Kaliumchloridlösung (als Elektrolyt an Stelle von in diesem Falle ungeeignetem Ammoniumchlorid) bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen. Nach dem Erkalten wurde bis zur Marke aufgefüllt und durchgeschüttelt; zur Bestimmung wurden meist 100 *ccm* entnommen. In dieser Probe wurde der Alkaliüberschuß mit Methylorange als Indikator mit 0,1 n-Schwefelsäure titriert. Das im Filtrat enthaltene Alkalicarbonat entspricht dem mit SO_4'' nicht in Reaktion getretenen Hydroxyd. Da die Lösung mit Kohlendioxyd gesättigt war, wurde die Titration nach dem Aufkochen und Abkühlen beendigt.

In dieser Weise wurde eine Reihe von Versuchen unter etwas verschiedenen Bedingungen ausgeführt; es wurde nämlich sowohl der Gehalt an Al_2O_3 und an SO_3 in der Versuchslösung als auch der Alkaliüberschuß abgeändert. Letzterer Umstand ist hier, wie der weitere Gang der Untersuchung lehrte, von ausschlaggebender Bedeutung.

Anfänglich wurden die Versuche mit 10, 25 oder 50 *ccm* der keine freie Schwefelsäure enthaltenden $Al_2(SO)_3$-Lösung und geringerem, gerade zum Wiederauflösen des ausfallenden $Al(OH)_3$-Niederschlags ausreichenden Überschuß an 0,5 n-Natronlauge vorgenommen. Weitere Versuche wurden mit je 25 *ccm* $Al_2(SO)_4)_3$-Lösung und einem gewissen Gehalt an freier Säure, und zwar 20 oder 30 *ccm* 0,5 n-Schwefelsäure durchgeführt.

In allen Fällen wurden bei der Bestimmung des Gesamtsäuregehaltes dieser Lösungen zu niedrige Zahlen erhalten: ein gewisser Anteil des SO_4''-Anions entzog sich unter den angegebenen Bedingungen der Bestimmung. Wir untersuchten nun den $Al(OH)_3$-Niederschlag nach dem Auswaschen und Auflösen in Salzsäure auf Anwesenheit von SO_4''-Anion.

Stets wurde eine beträchtliche Menge Sulfat-Ion nachgewiesen, welches aus der Lösung von dem Niederschlage mitgerissen war. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe sind in Tab. I zusammengefaßt.

Tabelle I.

Angewendete Versuchslösung ccm	Al_2O_3-Gehalt der Versuchslösung g	%	SO_3-Gehalt der Versuchslösung g	%	0,5 n-Natronlauge zugefügt ccm	An 0,5n-Natronlauge zurücktitr. ccm	Gefunden SO_3 in der Lösung g	%	Versuchsfehler der SO_3-Bestimmung %
10	0,0427	30,38	0,0978	69,62	10,00	4,99	0,0952	67,70	— 1,92
25	0,1067	30,38	0,2445	69,62	20,00	7,44	0,2881	67,80	— 1,82
50	0,2134	30,38	0,4890	69,62	48,00	22,62	0,4827	68,72	— 0,90
25 + 20 ccm 0,5n-Schwefelsäure	0,1067	14,35	0,6367	85,65	46,60	14,84	0,6306	84,83	— 0,82
25 + 30 ccm 0,5n-Schwefelsäure	0,1067	11,37	0,8331	88,65	50,00	16,58	0,8258	87,86	— 0,77

In der einschlägigen Literatur finden sich Angaben über Titration von Aluminiumsalzen mit Lauge und auch betreffs Adsorption starker Elektrolyte durch heteropolare Adsorbenten, wie z. B. Aluminiumhydroxyd, welche diese Tabellenbefunde vollständig bekräftigen und erklären.

Aus den Arbeiten von R. T. Thomson[1]), K. J. Bayer[2]) und A. Stock[3]) ersehen wir, daß direkte Titration von $Al_2(SO_4)_3$ mit Alkalilauge keine genauen Resultate liefern kann, weil das Säureradikal teilweise vom Aluminiumhydroxyd-Niederschlag mitgerissen wird und sich so der Titration entzieht. H. T. S. Britton[4]) führte eine Reihe elektrometrischer $Al_2(SO_4)_3$-Titrationen mit Lauge aus und fand, daß der $Al(OH)_3$-Niederschlag bei einem p_H-Wert von 4,15 auszufallen beginnt. Hierbei war die Fällung eine vollständige, wenn auf drei Äquivalente Al 2,85 Äquivalente Alkali kamen; das zeigt, daß der Gehalt des Niederschlages an SO_3 etwa 5% (bezogen auf Äquivalente) beträgt, also ungefähr der Zusammensetzung: $Al_2O_3 . 0{,}15\ SO_3 . aq$ entspricht. Es wird somit die Lösung neutral bei Zufügung einer geringeren Menge Alkali als zur Umsetzung zu $Al(OH)_3$ erforderlich ist, da eine gewisse Menge des Säureradikals vom Niederschlag festgehalten wird. B. P. Nikolsky und V. I. Paramonova[5]) haben gezeigt, daß durch Fällen von Aluminium-

[1]) Chem. News **52**, 18 (1885); vergl. diese Ztschrft **27**, 48 (1888). — [2]) Diese Ztschrft. **24**, 542 (1885). — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **33**, 548 (1900); vergl. diese Ztschrft. **90**, 208 (1932). — [4]) Hydrogen Ions (1929). — [5]) Chem. Journ. Ser. W. Journ. physic. Chem. (russ.) **2**, 687 (1927).

sulfatlösungen mit 0,1 n-Natronlauge erhaltene $Al(OH)_3$-Niederschläge bei verschiedenem p_H-Wert verschiedene Mengen SO_4'' enthalten, und zwar verringerte sich der Gehalt an SO_4''-Ionen mit Ansteigen des p_H-Wertes und wurde sehr gering bei p_H 9,5.

Britton und andere erklären das Vorhandensein von Sulfat-Ion im $Al(OH)_3$-Niederschlag durch Bildung basischer Salze. B. P. Nikolsky spricht die Ansicht aus, daß die Adsorption von SO_4''-Ionen durch entstehende positiv geladene kolloide $Al(OH)_3$-Teilchen hier die Hauptrolle spiele.

Die Adsorptionsfähigkeit des frischgefällten Al-Hydroxyds ist von K. Chandra Sen[1]) studiert worden; er hat einige Zahlendaten angegeben, die die Adsorption von Säuren und von Alkalien durch $Al(OH)_3$-Niederschläge kennzeichnen. Seine Angaben weisen auf eine beträchtliche Adsorption von Alkalien hin, die freilich etwas geringer als die H_2SO_4-Adsorption ist.

Bei unseren Versuchen fand die Fällung des Al-Hydroxyds statt in Lösungen, in denen neben Na_2SO_4 überschüssiges Bicarbonat anwesend war, welch letzteres infolge hydrolytischer Spaltung NaOH und CO_2 lieferte. Wir müssen demnach die Adsorption von SO_4'' von seiten des $Al(OH)_3$-Niederschlages aus dem Natriumsulfat und von Natrium-Ion aus der Natronlauge in Betracht ziehen. Die Adsorption starker Elektrolyte durch heteropolare Adsorbenten stellt einen Fall von Substitutions-Adsorption dar. Nach H. Freundlich[2]) nehmen basische Adsorbenten, z. B. die Hydroxyde des Eisens und Aluminiums, freie Säure aus der Lösung auf unter Hinterlassung eines äquivalenten Quantums Base in der Lösung. Die hydrolytische Adsorption von Salzen aus wäßrigen Lösungen ist nach absoluter Größe bedeutend geringer als diejenige der entsprechenden Säuren, da ja überhaupt Salze geringere Capillaraktivität aufweisen als Säuren; schließlich läßt auch die ansteigende Konzentration der OH'-Ionen den Prozeß zum Stillstand kommen.

Den Mechanismus des Adsorptionsvorganges an der Oberfläche des ausgefällten Aluminiumhydroxyds hat B. P. Nikolski[3]) schematisch dargelegt. Dieser Autor weist nach, daß, wenn der Absorbent eine Substanz von amphoterem Charakter, z. B. $Al(OH)_3$ ist, sich das Vorzeichen der Oberflächenladung bei Ansteigen des p_H-Wertes der Lösung von positiv in negativ ändert. Die Molekel an der Oberfläche des $Al(OH)_3$ besitzen die Fähigkeit, in zwiefacher Weise zu dissoziieren:

a) $Al(OH)_3 \rightleftarrows Al(OH)_2^{\cdot} + OH' \rightleftarrows Al''' + 3\,OH'$

b) $Al(OH)_3 \rightleftarrows Al(OH)_2O' + H^{\cdot} \rightleftarrows AlO_2' + H^{\cdot} + H_2O.$

[1]) Journ. Physical Chem. **31**, 686 (1927). [2]) Capillarchemie (1922). — [3]) Chem. Journ. Ser. W. physik. Chem. (russ.) **5**, 266 (1934).

Bei niedrigem p_H-Wert einer in Gleichgewicht befindlichen Lösung herrschen günstige Bedingungen für die Dissoziation nach Schema a), während die Dissoziation nach b) zurückgedrängt ist. Deshalb wird die Oberfläche im allgemeinen positiv geladen sein. Wenn dagegen die Lösung einen beträchtlichen p_H-Wert hat, so sind die Bedingungen entgegengesetzter Art und die Oberfläche wird im allgemeinen negativ geladen. Bei gewissem mittleren p_H-Wert liegen die Verhältnisse günstig für die Dissoziation sowohl nach der einen als auch nach der anderen Richtung.

Es ist somit das Fallen der Konzentration der Wasserstoff-Ionen (oder Steigen derjenigen der Hydroxyl-Ionen) von Vergrößerung der negativen und Verminderung der positiven Oberflächenladung begleitet. Gleichzeitig wird auch die Adsorption von Kationen (z. B. $Na^{\cdot}$) stärker und die von Anionen (z. B. SO_4'') geringer.

In unseren Versuchen (siehe Tab. I, S. 98) bei denen die Alkalikonzentration in der Lösung gering war, haben wir mit beträchtlicher Absorption der SO_4''-Anionen durch die Oberfläche des Niederschlages zu tun und gleichzeitig mit Freiwerden einer äquivalenten Menge OH'-Ionen: das bedingt vermehrten Verbrauch an Lauge beim Rücktitrieren, wodurch die Bestimmungen der Gesamtschwefelsäure in den untersuchten Lösungen zu niedrig ausfallen.

Die obigen Ausführungen lehren uns, in welcher Art und Weise die unerwünschte hydrolytische Adsorption des SO_4''-Ions aus der Lösung sich herunterdrücken ließe, nämlich durch Erhöhung der Konzentration der OH'-Ionen in der Lösung, wodurch die Adsorption der SO_4''-Ionen zurückgedrängt wird. Diesen Weg schlugen wir auch bei unseren weiteren Versuchen über die Bestimmung der Schwefelsäure in Lösungen von Aluminiumsalzen ein. Nach Wiederauflösung des beim Zufügen von Alkalilauge zu einer Aluminiumsalzlösung anfänglich entstandenen Niederschlags von Al-Hydroxyd gaben wir noch einen ziemlich beträchtlichen Überschuß an 0,5 n-NaOH-Lösung hinzu. Die fernere Arbeitsweise blieb die gleiche. Es wurde festgestellt, daß bei genügender Konzentration des Alkalilaugeüberschusses in der Lösung nach Ausfällung des $Al(OH)_3$-Niederschlages unsere Schwefelsäurebestimmungen genügend genau waren. Wie aus Tab. II (S. 101) zu ersehen ist, betragen die Versuchsfehler nicht mehr als 0,2%.

Augenscheinlich findet hier einerseits Zurückdrängen der Adsorption von SO_4''-Ionen durch den $Al(OH)_3$-Niederschlag, andererseits Kompensation der adsorbierten SO_4''-Anionen durch Adsorption äquivalenter Mengen des Kations $Na^{\cdot}$ statt.

In Tab. II (S. 101) sind die Ergebnisse einer mit großem Überschuß an zugefügtem Alkali ausgeführten Versuchsreihe zusammengestellt.

Tabelle II.

Nr.	Versuchslösung	Al_2O_3-Gehalt der Lösung		SO_3-Gehalt der Lösung		Zugefügt 0,5 n-Natronlauge	Zurücktitriert 0,5 n-Natronlauge	SO_3 in der Lösung gefunden		Versuchsfehler der Bestimmung
		g	%	*g*	%	*ccm*	*ccm*	*g*	%	%
1	10 *ccm* $Al_2(SO_4)_3$-Lösung	0,0427	30,38	0,0978	69,62	18,00	12,85	0,0977	69,54	— 0,08
2	10 *ccm* $Al_2(SO_4)_3$-Lösg. + 10 *ccm* 0,5 n-H_2SO_4	0,0427	12,68	0,2940	87,32	28,00	12,54	0,2947	87,52	+ 0,20
3	25 *ccm* $Al_2(SO_4)_3$-Lösung	0,1067	30,38	0,2445	69,62	48,00	35,17	0,2440	69,47	— 0,15
4	25 *ccm* $Al_2(SO_4)_3$-Lösg. + 10 *ccm* 0,5 n-H_2SO_4	0,1067	19,50	0,4407	80,50	48,00	24,80	0,4413	80,61	+ 0,12
5	25 *ccm* $Al_2(SO_4)_3$-Lösg. + 20 *ccm* 0,5 n-H_2SO_4	0,1067	14,33	0,6367	85,67	60,00	25,56	0,6359	85,55	— 0,12
6	25 *ccm* $Al_2(SO_4)_3$-Lösg. + 30 *ccm* 0,5 n-H_2SO_4	0,1067	11,37	0,8331	88,63	80,00	36,18	0,8335	88,67	+ 0,04
7	50 *ccm* $Al_2(SO_4)_3$-Lösung	0,2134	30,38	0,4890	69,62	90,00	64,21	0,4898	69,74	+ 0,12

Tabelle III.

Nr.	Versuchslösung	Al_2O_3-Gehalt der Lösung		SO_3-Gehalt der Lösung		Zugefügt 0,5 n-Natronlauge	Zurücktitriert 0,5 n-Natronlauge	Gefunden in der Lösung SO_3		Fehlbetrag an SO_3
		g	%	*g*	%	*ccm*	*ccm*	*g*	%	%
1	25 *ccm* $Al_2(SO_4)_3$-Lösung	0,1050	31,13	0,2323	68,87	20,00	8,15	0,2296	68,07	— 0,80
2	25 *ccm* „ „	0,1050	31,13	0,2323	68,87	25,00	12,93	0,2329	69,05	+ 0,18
3	25 *ccm* „ „	0,1050	31,13	0,2323	68,87	30,00	17,90	0,2344	69,49	+ 0,62
4	50 *ccm* „ „	0,2100	31,13	0,4646	68,87	48,00	23,75	0,4698	69,64	+ 0,77

Aus ihr ist ersichtlich, daß die Menge des überschüssigen Alkalis, welches erforderlich ist, um die Schwefelsäure auf 0,2% genau bestimmen zu können, durch die Menge des ausgefällten Aluminiumhydroxyds bedingt wird.

Bei höherem Al-Gehalt der Versuchslösung muß auch der Alkaliüberschuß in der Lösung entsprechend erhöht werden (vergl. Versuche 1, 3, 7). Hingegen wirkt eine Vermehrung der Sulfat-Ionen in der Lösung nicht auf die Menge des Alkaliüberschusses ein, da die Adsorption von Salzen nur wenig von ihrer Konzentration abhängt und sie hier auch durch den Alkaliüberschuß erheblich zurückgedrängt wird.

Wie die Versuche der Tab. II (S. 101) lehren, ist, um bis auf 0,2% genaue Schwefelsäurebestimmungen in Al-Lösungen ausführen zu können, ein solcher Überschuß an Alkalilauge erforderlich, daß bei einem Al_2O_3-Gehalt der Lösung von:

etwa 0.05 *g* zurücktitriert werden etwa 12—13 *ccm* 0,5 n-Natronlauge
„ 0,1 „ „ „ „ 25—30 „ „
„ 0,2 „ „ „ „ 60 „ „

Diese Angaben gelten für Versuche, bei denen der Niederschlag von Aluminiumhydroxyd bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen wurde.

Für Versuche ohne Auswaschen des Al-Niederschlages wurde gleichfalls eine ungefähr 0.25 n-Lösung von $Al_2(SO_4)_3 . 18\ H_2O$ angewendet, das aus einem andern Muster stammte.

Die Analyse ergab die folgende Zusammensetzung der Lösung (bezogen auf wasserfreie Substanz).

25 *ccm* Lösung enthielten Al_2O_3 ... 0,1050 *g* = 31,13%
25 „ „ „ SO_3 .... 0,2323 „ = 68,87%.

Bei diesen Versuchen [ohne Auswaschen des $Al(OH)_3$-Niederschlags] wurde die Lösung des Al-Salzes nach Zufügen der entsprechenden Menge 0,5 n-Natronlauge mit Wasser auf etwa 150 *ccm* verdünnt und fast zum Sieden erhitzt; dann wurde wie in den vorigen Versuchen $Al(OH)_3$ durch CO_2 ausgefällt. Nach dem Abkühlen wurde die Flüssigkeit (zusammen mit dem Niederschlag) genau auf 250 *ccm* gebracht: ein Teil wurde durch ein trockenes Filter in einen trockenen Kolben abfiltriert; vom Filtrat wurde ein aliquoter Teil, gewöhnlich 100 *ccm*, entnommen, welcher wie in den oben besprochenen Versuchen mit 0,1 n-Schwefelsäure und Methylorange als Indikator titriert wurde. Es wurden die in Tab. III (S. 101) und IV (S. 103) zusammengestellten Zahlenwerte erhalten.

Aus Tab. III (S. 101) ist zu ersehen, daß bei geringem Alkaliüberschuß in der Lösung beträchtliche Adsorption von SO_4''-Ion durch den $Al(OH)_3$-Niederschlag stattfindet (Versuch 1), daß weiterhin bei einem Überschuß von ungefähr 13 *ccm* 0,5 n-Natronlauge der Fehler der Schwefelsäurebestimmung auf nur 0,18% herabsinkt, somit die Fehlergröße erreicht,

die bei Auswaschen des Niederschlages erhalten wird. Weitere Vergrößerung des Alkaliüberschusses führt schon stärkere Adsorption von Na^{+}-Ionen durch den $Al(OH)_3$-Überschuß herbei und die Schwefelsäure-Bestimmung ergibt zu hohe Werte.

Es ist also bei der Schwefelsäurebestimmung nach unserer Methode auch ohne Auswaschen des Niederschlages eine bestimmte Größe des Überschusses an Alkali einzuhalten, und zwar soll der Überschuß bei etwa 0,1 *g* Al_2O_3-Gehalt der Lösung ungefähr 12—13 *ccm* 0,5 n-Natronlauge betragen. Ein solcher Überschuß beträgt etwa die Hälfte des Überschusses, der für dieselbe Al_2O_3-Menge bei unseren Versuchen mit Auswaschen des Niederschlages angewendet wurde, es sind hier aber die Grenzen des Überschusses, innerhalb welcher befriedigende Resultate erhalten werden, bedeutend enger gezogen (vergl. Tab. III, S. 101).

In der Tab. IV sind die Ergebnisse von Versuchen dargestellt, die ohne Auswaschen des $Al(OH)_3$-Niederschlages bei verschiedenem Gehalt der Lösung an Al_2O_3 und SO_3 erhalten worden sind.

Tabelle IV.

Versuchslösung	Al_2O_3-Gehalt der Lösung		SO_3-Gehalt der Lösung		Zugefügt 0,5 n-Natronlauge	Zurücktitriert 0,5 n-Natronlauge	Gefunden SO_3 in der Lösung		Fehler
	g	%	*g*	%	*ccm*	*ccm*	*g*	%	%
25 *ccm* $Al_2(SO_4)_3$-Lösung	0,1050	31,13	0,2323	68,87	25,00	12,98	0,2329	69,05	+ 0,18
25 *ccm* $Al_2(SO_4)_3$-Lösung + 5 *ccm* 0,5 n-H_2SO_4 .	0,1050	24,23	0,3288	75,77	30,00	13,03	0,3388	75,91	+ 0,14
25 *ccm* $Al_2(SO_4)_3$-Lösung + 10 *ccm* 0,5n-H_2SO_4.	0,1050	19,85	0,4240	80,15	35,00	18,05	0,4262	80,37	+ 0,22
50 *ccm* $Al_2(SO_4)_3$-Lösung	0,2100	31,13	0,4646	68,87	42,00	18,10	0,4660	69,07	+ 0,20
50 *ccm* $Al_2(SO_4)_3$-Lösung	0,2100	31,13	0,4646	68,87	45,00	20,90	0,4669	69,20	+ 0,33

Diese Zahlen lassen darauf schließen, daß bei den Versuchen ohne Auswaschen des Niederschlages das Verhältnis der Menge des SO_4''-Anions zum Überschuß an Alkali gleichfalls keinerlei Einfluß auf die Genauigkeit der nach unserer Methode erhaltenen Resultate ausübt. Die Größe des Überschusses wird nur vom Al-Gehalt der betreffenden Lösung bedingt.

Unsere Methode der Schwefelsäurebestimmung in Lösungen von unbekanntem Al-Gehalt erfordert einen Vorversuch, auf Grund dessen der Al-Gehalt der Lösung, wenn auch nur angenähert, ermittelt werden kann. Dieses läßt sich in der Weise ausführen, daß zuerst mit Alkalilauge bis zur auftretenden Trübung titriert, die verbrauchte Menge Lauge notiert und so die freie Säure bestimmt wird; darauf wird zur Lösung

titrierte Alkalilauge im Überschuß hinzugefügt und dann die Gesamtsäure nach unserer Methode bestimmt. Die erhaltenen Zahlenwerte ermöglichen es, annähernd den Al_2O_3-Gehalt der Lösung und daraufhin den erforderlichen Alkaliüberschuß zu ermitteln.

Des weiteren wurde das Verfahren des Zurücktitrierens des Überschusses an Alkalilauge nach vorhergegangenem Ausfällen des Metalles als Hydroxyd auch auf Chromsalze der Schwefelsäure, und zwar auf Chromalaun ausgedehnt.

In der Literatur findet sich eine ausführliche Arbeit von A. Wassilieff, T. Leschtschewa und E. Stutzer[1]) über die Bestimmung von freier und der Summe von freier und an Chrom gebundener Schwefelsäure im Chromalaun. Die Verfasser bestimmen die freie Schwefelsäure potentiometrisch, die zweite Größe durch Zusatz eines Alkaliüberschusses, Aufkochen und Zurücktitrieren. Sie benutzen Phenolphthalein als Indikator und titrieren die das ausgeschiedene Chromhydroxyd enthaltende Flüssigkeit. Dabei ist der Endpunkt nur schwer zu erkennen, und man muß nach jedem Säurezusatz warten, bis sich der Niederschlag wieder abgesetzt hat. Die bei dieser Art der Ausführung erhaltenen Werte schwanken und weichen bis zu 1% von dem wahren Gehalt ab. Wir verfuhren ebenso wie oben beim Aluminiumsulfat.

Wir benutzten eine Lösung von etwa 15 *g/l* chemisch reinem Chromalaun (Kahlbaum). Die Analyse ergab in Prozenten der krystallwasserfreien Substanz:

Cr_2O_3	26,86%
K_2O	16,43%
SO_3 (gesamt)	56,70%
SO_3 (geb. an K_2O)	13,93%
SO_3 (frei und an Cr_2O_3 geb.)	42,77%

Die Chromalaunlösung wurde mit überschüssiger Natronlauge versetzt und der Alkaliüberschuß mit Säurelösung zurücktitriert; so konnte die gesamte Schwefelsäure – sowohl freie als an Cr_2O_3 gebundene — ermittelt werden.

Zu der in einem 250 *ccm* fassenden Meßkolben befindlichen Chromalaunlösung (25, 50 oder 100 *ccm*) wurde die entsprechende Menge Natronlauge in einem gewissen Überschuß zugefügt. Der anfänglich ausgefallene Niederschlag von $Cr(OH)_3$ löste sich hierbei zum Teil wieder im überschüssigen Alkali unter Bildung von Na-Chromit [$Cr(ONa)_3$]. Die Lösung wurde durch Zusatz von Wasser auf 200 *ccm* gebracht und erhitzt; in die heiße Lösung wurde ein CO_2-Strom geleitet. Schon während des Erhitzens

[1]) Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **4**, 395 (1931); vergl. diese Ztschrft. **93**, 230 (1933).

begann aus der Chromitlösung $Cr(OH)_3$ auszufallen und weiterhin wurde durch die eingeleitete Kohlensäure alles Chrom als $Cr(OH)_3$ aus der heißen Lösung ausgefällt. Das überschüssige Alkali wurde hierbei in Na_2CO_3 und $NaHCO_3$ übergeführt. Die Lösung mitsamt dem Niederschlag wurde abgekühlt, mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, ein aliquoter Teil durch ein trockenes Filter abfiltriert und mit 0.1 n-Schwefelsäure und Methylorange titriert. Bei Anwendung eines sehr kleinen Überschusses an Alkali wurden zu niedrige Säurewerte erhalten, z. B.:

Chromalaunlösung	Cr_2O_3-Gehalt der Lösung		SO_3-Gehalt der Lösung		0,5 n-Natronlauge hinzugefügt	Zurücktitriert 0,5 n-Natronlauge	Gefunden SO_3, gebunden an Cr_2O_3 und frei		Fehler
ccm	*g*	%	*g*	%	*ccm*	*ccm*	*g*	%	%
50	0,1168	28,86	0.1860	42,77	11,00	1,89	0,1755	40.59	- 2,18

Es findet folglich unter diesen Bedingungen Adsorption von SO_4'' durch das Chromhydroxyd statt, bedingt augenscheinlich durch niedrigen p_H-Wert der Lösung.

Um die Adsorption von SO_4''-Ion zurückzudrängen, wurde ein großer Überschuß an Alkali angewendet. Die Resultate sind in Tab. V (S. 106) zusammengefaßt.

Aus ihr ist zu ersehen, daß Parallelversuche unter gleichen Versuchsbedingungen Abweichungen um 0.2—0.3% nach beiden Seiten ergeben. Die Genauigkeit der Schwefelsäurebestimmungen nach diesem Verfahren liegt innerhalb 0,3 und 0,5%, wenn ein bestimmter, vom Cr-Gehalt der Lösung bedingter Überschuß an Alkali angewendet wird. Derselbe soll betragen:

bei 0,05 *g* Cr_2O_3 etwa 5,50 *ccm* 0,5 n-Natronlauge
„ 0,1 *g* „ „ 10—10,5 *ccm* 0,5 n-Natronlauge
„ 0,2 *g* „ „ 15—16 *ccm* 0,5 n-Natronlauge

Die Menge des anwesenden SO_4''-Ions in der Lösung ist auch hier ohne Einfluß auf die Größe des Alkaliüberschusses, der zur Erzielung bis auf 0,3—0,5% genauer Werte benötigt wird.

Weiterhin wurde das Schwefelsäurebestimmungsverfahren mittels Zurücktitrierens auch an Ferrisulfatlösungen erprobt. In diesem Fall fiel auf Hinzufügen von Natronlauge zur Ferrisulfatlösung unlösliches Ferrihydroxyd aus; nach dessen Entfernung wurde das überschüssige Alkali zurücktitriert.

Die erhaltenen Resultate lassen eine vollständige Analogie zwischen dem Verhalten des Niederschlages von $Fe(OH)_3$ und dem der Hydroxyde des Aluminiums und des Chroms in betreff ihrer Adsorptionsfähigkeit

Tabelle V.

Nr.	Versuchslösung	Cr_2O_3-Gehalt der Lösung		SO_3-Gehalt der Lösung frei und gebunden		0,5 n-Natronlauge zugefügt	0,5 n-Natronlauge zurücktitriert	SO_3, frei und gebunden an Cr_2O_3		Fehler
		g	%	*g*	%	*ccm*	*ccm*	*g*	%	%
1	25 *ccm* Chromalaun-Lösung	0,0584	26,86	0,0930	42,77	10,00	5,24	0,0924	42,50	— 0,27
2	25 *ccm* Chromalaun + 5 *ccm* 0,5n-H_2SO_4	0,0584	18,64	0,1889	60,39	15,00	5,28	0,1883	60,12	— 0,20
3	50 *ccm* Chromalaun-Lösung	0,1168	26,86	0,1860	42,77	15,00	5,49	0,1843	42,37	— 0,40
3a	50 *ccm* Chromalaun-Lösung	0,1168	26,86	0,1860	42,77	15,00	5,54	0,1832	42,15	— 0,62
4	50 *ccm* Chromalaun-Lösung	0,1168	26,86	0,1860	42,77	20,00	10,35	0,1869	42,99	+ 0,22
4a	50 *ccm* Chromalaun-Lösung	0,1168	26,86	0,1860	42,77	20,00	10,40	0,1860	42,77	0,00
5	50 *ccm* Chromalaun + 5 *ccm* 0,5 n-H_2SO_4	0,1168	22,01	0,2849	53,11	25,00	10,38	0,2832	53,35	+ 0,24
5a	50 *ccm* Chromalaun + 5 *ccm* 0,5 n-H_2SO_4	0,1168	22,01	0,2849	53,11	25,00	10,50	0,2803	52,82	— 0,29
6	50 *ccm* Chromalaun + 10 *ccm* 0,5n-H_2SO_4	0,1168	18,64	0,3777	60,29	30,00	10,55	0,3768	60,15	— 0,14
7	100 *ccm* Chromalaun-Lösung	0,2336	26,86	0,3720	42,77	36,00	16,60	0,3758	43,22	+ 0,45
7a	100 *ccm* Chromalaun-Lösung	0,2336	26,86	0,3720	42,77	36,00	16,67	0,3745	43,07	+ 0,30
7b	100 *ccm* Chromalaun-Lösung	0,2336	26,86	0,3720	42,77	36,00	16,55	0,3764	43,29	+ 0,52

Tabelle VI.

Nr.	Versuchslösung	Fe_2O_3-Gehalt der Lösung		SO_3-Gehalt der Lösung		0,5 n-Natronlauge zugefügt	0,5 n-Natronlauge zurücktitriert	Gefunden SO_3 in der Lösung		Fehler
		g	%	*g*	%	*ccm*	*ccm*	*g*	%	%
1	25 *ccm* $Fe_2(SO_4)_3$-Lösung	0,1136	39,17	0,1764	60,83	18,00	9,00	0,1744	60,14	— 0,89
2	25 *ccm* $Fe_2(SO_4)_3$-Lösung	0,1136	39,17	0,1764	60,83	30,00	20,95	0,1753	60,49	— 0,39
3	25 *ccm* $Fe_2(SO_4)_3$-Lösung	0,1136	39,17	0,1764	60,83	35,00	25,87	0,1769	61,00	+ 0,17
4	25 *ccm* $Fe_2(SO_4)_3$-Lösung	0,1136	39,17	0,1764	60,83	40,00	30,83	0,1775	61,24	+ 0,41
5	25 *ccm* $Fe_2(SO_4)_3$-Lösung	0,1136	39,17	0,1764	60,83	48,00	38,60	0,1821	62,79	+ 2,00

erkennen. K. Chandra Sen[1]) hat die durch Ferrihydroxyd bewirkte Adsorption von Anionen aus der Lösung von Salzen unter Freiwerden von Hydroxyl-Ionen festgestellt.

Für unsere Versuche wurde eine Ferrisulfatlösung verwendet, die ungefähr 15 *g* Salz im Liter enthielt. Die Analyse ergab nachstehenden Befund, berechnet für wasserfreies Sulfat:

25 *ccm* Lösung entsprachen 0,1136 *g*, bezw. 39,17% Fe_2O_3
25 *ccm* „ „ 0,1764 *g*, bezw. 60,83% SO_3.

Mit diesem Salz wurden zwei Versuchsreihen ausgeführt, die eine unter Auswaschen des Ferrihydroxydniederschlages, die andere ohne dasselbe. In beiden Fällen hängt das Resultat der Säurebestimmungen vom Überschuß an zugegebenem Alkali ab. Bei geringem Überschuß werden zu niedrige Zahlenwerte erhalten (analog Al- und Cr-Salzen), bei übergroßem dagegen werden mehr oder weniger bedeutende Abweichungen nach beiden Seiten hin erhalten. Ein bestimmtes mittleres Quantum an überschüssigem Alkali bewirkt nahezu äquivalente Adsorption von SO_4''-Ion und Na' aus der Lösung, so daß sich Abweichungen der Schwefelsäurebestimmungen von nur etwa 0,2—0,3% ergeben.

In Tab. VI (S. 106) sind die Resultate der Versuche ohne Auswaschen des Niederschlages zusammengefaßt. Sie zeigt den Einfluß der überschüssigen Menge an Alkali auf das Ergebnis der Schwefelsäurebestimmungen in besonders deutlicher Weise. Die besten Resultate werden erhalten bei einem Überschuß an Alkali in der Lösung nach Abtrennen des $Fe(OH)_3$-Niederschlages von etwa 0,1 *g*.

Es wurden auch Versuche mit Ferrisalzlösungen bei Gegenwart freier Schwefelsäure durchgeführt. Die Resultate sind in Tab. VII dargestellt.

Tabelle VII.

Versuchslösung	Fe_2O_3-Gehalt der Lösung		SO_3-Gehalt der Lösung		Zugefügt 0,5 n-Natronlauge	Zurücktitriert 0,5 n-Natronlauge	Gefunden SO_3 in der Lösung		Fehler
	g	%	*g*	%	*ccm*	*g*	*g*	%	%
25 *ccm* $Fe_2(SO_4)_3$-Lösung	0,1136	39,18	0,1764	60,89	35,00	25,87	0,1769	61,00	+ 0,11
25 *ccm* $Fe_2(SO_4)_3$-Lösung + 5 *ccm* 0,5 n-H_2SO_4 .	0,1136	29,45	0,2723	70,55	40,00	25,88	0,2735	70,87	+ 0,32
25 *ccm* $Fe_2(SO_4)_3$-Lösung + 10 *ccm* 0,5 n-H_2SO_4.	0,1136	23,58	0,3680	76,42	45,00	25,90	0,3691	76,64	+ 0,22

Die Zahlen der Tabelle zeigen, daß bei gleichem Alkaliüberschuß nahezu gleiche Resultate erhalten werden, unabhängig vom Gehalt der Lösung an SO_4''-Ion.

[1]) Journ. Physical Chem. **31**, 525 (1927).

Tabelle VIII.

Nr.	Versuchslösung	Fe_2O_3-Gehalt der Lösung		SO_3-Gehalt der Lösung		Zugefügt 0,5 n-Natronlauge	Zurücktitriert 0,5 n-Natronlauge	Gefunden in der Lösung SO_3		Fehler
		g	%	*g*	%	*ccm*	*ccm*	*g*	%	%
1	25 *ccm* $Fe_2(SO_4)_3$-Lösung	0,1136	39,18	0,1764	60,83	18,00	8,35	0,1772	61,10	+ 0,27
2	25 *ccm* $Fe_2(SO_4)_3$-Lösung + 5 *ccm* 0,5 n-H_2SO_4	0,1136	29,45	0,2723	70,55	25,00	11,90	0,2732	70,80	+ 0,25
3	25 *ccm* $Fe_2(SO_4)_3$-Lösung + 10 *ccm* 0,5 n-H_2SO_4	0,1136	23,58	0,3681	76,42	30,00	10,93	0,3691	76,64	+ 0,22
4	50 *ccm* $Fe_2(SO_4)_3$-Lösung	0,2272	38,18	0,3528	60,82	35,00	16,85	0,3517	60,64	− 0,18
5	50 *ccm* $Fe_2(SO_4)_3$-Lösung + 10 *ccm* 0,5 n-H_2SO_4	0,2272	29,45	0,5445	70,55	45,00	16,85	0,5454	70,68	+ 0,13

Tabelle IX.

Nr.	Versuchslösung	Fe_2O_3-Gehalt der Lösung		SO_3-Gehalt der Lösung		Zugefügt 0,5 n-Natronlauge	Zurücktitriert 0,5 n-Natronlauge	Gefunden in der Lösung SO_3		Fehler
		g	%	*g*	%	*ccm*	*ccm*	*g*	%	%
1	25 *ccm* $Fe_2(SO_4)_3$-Lösung	0,1136	39,18	0,1764	60,82	10,00	1,00	0,1744	60,14	− 0,68
2	25 *ccm* $Fe_2(SO_4)_3$-Lösung	0,1136	39,18	0,1764	60,82	18,00	8,85	0,1772	61,10	+ 0,28
3	25 *ccm* $Fe_2(SO_4)_3$-Lösung	0,1136	39,18	0,1764	60,82	30,00	20,69	0,1803	62,17	+ 1,35

Mit der Ferrisalzlösung wurden ebenfalls Versuche angestellt, in denen Na_2SO_3 an Stelle von NaOH verwendet wurde, ohne daß jedoch dadurch wesentliche Vorteile erzielt wurden.

Bei Versuchen, bei denen der $Fe(OH)_3$ Niederschlag ausgewaschen wurde, erhielten wir die in den Tabellen VIII und IX (S. 108) angeführten Zahlen.

Für Bestimmungen ohne Auswaschen des $Fe(OH)_3$-Niederschlages genügt, um auf 0,2% genaue Resultate zu erzielen, ein Überschuß an Alkali: von etwa 8—10 *ccm* 0,5 n-Natronlauge für 0.1 *g* Fe_2O_3 in der Lösung
„ „ 16—17 *ccm* 0,5 n-Natronlauge „ 0,2 *g* Fe_2O_3 „ „ „

Bei geringerem Alkaliüberschuß ergibt die Schwefelsäurebestimmung zu niedrige Werte, bei größerem werden Abweichungen nach der entgegengesetzten Seite erhalten.

Schlußfolgerungen.

1. Die volumetrische Gesamtsäurebestimmung in Anwesenheit von Aluminium, Chrom und Eisen läßt sich genügend genau auf dem Weg acidimetrischen Zurücktitrierens ausführen.

2. Bei Einhaltung der erforderlichen Bedingungen (bestimmter Alkaliüberschuß) fallen die Fehler innerhalb 0.2—0.3%.

3. Infolge der bedeutenden Adsorptionsfähigkeit der Hydroxyde von Aluminium, Chrom und Eisen sowohl für das Anion bei niedrigem p_H-Wert der Lösung, als auch für das Kation bei hohem p_H-Wert derselben, kann ein solches Gesamtsäurebestimmungsverfahren sich nur auf gegenseitige Kompensation der Fehler gründen, die durch eine jede der beiden Adsorptionsarten hervorgerufen werden.

4. Für die Bestimmung der Gesamtschwefelsäure wurde die Größe des erforderlichen Überschusses an Alkali ermittelt, welche eine Kompensation dieser beiden Fehlerquellen bei Anwesenheit von Al, Cr und Fe bewirkt.

5. Der zur Erzielung genauer Zahlen für acidimetrisches Zurücktitrieren erforderliche Überschuß an Alkali hängt in erster Annäherung nur von der Menge des anwesenden Metalles und nicht von der Menge des zu bestimmenden Anions ab.

6. Führt man die Titration im Filtrat aus nach vorhergegangenem Auswaschen des Hydroxydniederschlages, so steigt die Menge des erforderlichen Überschusses an Alkali proportional der Menge des anwesenden Metalles.

7. Bei Titration ohne vorheriges Auswaschen des Niederschlages besteht keine so scharfe Proportionalität; es muß dann die von uns aufgestellte Alkaliüberschuß-Skala zu Rate gezogen werden.

8. Das Verfahren der acidimetrischen Gesamtsäurebestimmung kann dank seiner Einfachheit und relativ großen Genauigkeit Anwendung finden für Massenanalysen von Sulfaten der erwähnten Metalle.

Analysenmethode für Sulfid-Sulfhydratlaugen.

Von

J. L. Schereschewsky.

Staatsinstitut für angewandte Chemie, Leningrad.

[Eingegangen am 31. Dezember 1935.]

Laugen, deren Hauptbestandteile Natriumsulfid und Natriumhydrosulfid sind, finden sich in verschiedenen Industrien. Sie enthalten meist noch Verbindungen, die durch Oxydation der Sulfide entstanden sind, und auch Carbonat und Hydrocarbonat. Eine diese sämtlichen Bestandteile berücksichtigende Methode findet sich in der Literatur nicht. Nachstehend gebe ich eine Vorschrift zur Ermittlung aller genannten Verbindungen.

Die Analyse besteht aus folgenden Einzelbestimmungen:

1. Titration mit Salzsäure unter Benutzung von Phenolphthalein. Ergebnis: $^1/_2$ $Na_2S + {}^1/_2$ Na_2CO_3.

2. Bestimmung der Gesamtkohlensäure.

3. Fällen von CO_3'', SO_3'' und SO_4'' mit Bariumchlorid und Titrieren des Filtrates mit Salzsäure (Phenolphthalein). Ergebnis: $^1/_2$ Na_2S.

4. Bestimmung des Jodverbrauchs durch die Summe von Na_2S, NaHS, Na_2SO_3 und $Na_2S_2O_3$ und Bestimmung der Summe von NaHS und Na_2SO_3 durch alkalimetrische Bestimmung der frei werdenden Jodwasserstoffsäure.

5. Bestimmung des Jodverbrauchs der Summe von Na_2SO_3 und $Na_2S_2O_3$ nach Ausfällung des Sulfids mit Cadmiumacetat.

6. Bestimmung des Thiosulfats aus dem Jodverbrauch der durch Fällen mit Strontiumchlorid von SO_3'' (CO_3'' und HCO_3') und durch Fällen mit Cadmiumacetat von S'' und HS' befreiten Lösung.

7. Bestimmung des Chlors durch Titrieren nach Mohr in der verdünnten, mit Salpetersäure erhitzten Lösung, die auf diese Weise von CO_3'', HCO_3', S'', HS', SO_3'' und S_2O_3'' befreit ist.

8. Bestimmung von SO_4'' mit Bariumchlorid in der durch Fällen mit Cadmiumacetat von S'' und HS' und durch Kochen mit Salzsäure von SO_3'' und S_2O_3'' befreiten Lösung.

Durch diese Bestimmungen erfährt man aus 8 die Menge von SO_4'', aus 7 die von Cl', aus 6 die von S_2O_3'', aus 5—6 die von SO_3'', aus 2 die Summe von $CO_3'' + HCO_3'$, aus 3 die Menge von S'', aus 4—(5—6) die von HS', aus 1—3 die von CO_3'', aus 2—(1—3) die von HCO_3'. 4 ergibt außerdem die Summe des Jodverbrauchs von S'', HS', SO_3'' und S_2O_3''.

Im einzelnen führt man die Bestimmungen folgendermaßen aus:

1. 10 *ccm* der Lauge werden unter Benutzung von Phenolphthalein kalt mit 0,1 n-Salzsäure titriert; nach den Gleichungen:

$Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl$ und $Na_2S + HCl = NaHS + NaCl$ ist der Verbrauch von HCl äquivalent $^1/_2\ Na_2S + {}^1/_2\ Na_2CO_3$.

2. Die Gesamtkohlensäure bestimmt man nach dem von R. Fresenius[1]) angegebenen Prinzip, wobei man zum Freimachen des Kohlendioxyds eine Mischung von 1 Teil gesättigter Kaliumbichromatlösung und 2 Teilen starker Schwefelsäure benutzt; diese oxydiert die zugleich mit dem Kohlendioxyd in Freiheit gesetzten flüchtigen Schwefelverbindungen zu Schwefelsäure und verhindert somit, daß diese in die Natronkalkröhren gelangen.

Man leitet zuerst einen mit Natronkalk, Natronlauge und konz. Schwefelsäure gereinigten Luftstrom durch den zusammengestellten Apparat, füllt dann 10 *ccm* der zu untersuchenden Lauge in den Zersetzungskolben, läßt aus dem Hahntrichterrohr die Chromsäure-Schwefelsäure zufließen und fängt das entwickelte getrocknete Kohlendioxyd in gewogenen, Natronkalk und Calciumchlorid enthaltenden Röhren auf. Nach Beendigung der Zersetzung und Übertreiben des Kohlendioxyds in die Absorptionsröhren ermittelt man aus deren Gewichtszunahme das Gesamt-Kohlendioxyd.

3. 10 *ccm* der zu untersuchenden Lauge verdünnt man auf 50 *ccm* und fällt mit einem Überschuß von Bariumchlorid CO_3'', HCO_3', SO_3'' und SO_4'' aus. Im Filtrat titriert man unter Benutzung von Phenolphthalein mit Salzsäure S'', entsprechend der Reaktion:

$$Na_2S + HCl = NaHS + NaCl.$$

4. Zu a *ccm* 0,1 n-Jodlösung gibt man die dem aus den Bestimmungen 1, 2 und 3 bekannten Gehalt an CO_3'' und HCO_3' entsprechende Menge Salzsäure (b) hinzu, ferner einen gemessenen Überschuß von Salzsäure (c) zur Zersetzung der Sulfide. Dann fügt man 10 *ccm* der Sulfidlauge zu und titriert den Jodüberschuß mit Thiosulfatlösung zurück. Verbrauch d *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung. a—d entspricht der Menge Jod, die zur Oxydation von Na_2S, NaHS, Na_2SO_3 und $Na_2S_2O_3$ verbraucht wurde, entsprechend den Gleichungen:

$\alpha)$ $Na_2S + J_2 = 2\ NaJ + S.$
$\beta)$ $NaHS + J_2 = NaJ + S + HJ.$
$\gamma)$ $Na_2SO_3 + J_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2\ HJ$
$\delta)$ $2\ Na_2S_2O_2 + J_2 = Na_2S_4O_6 + 2\ NaJ.$

Bei den Reaktionen β und γ entsteht Jodwasserstoffsäure. Ihre Menge titriert man unter Zusatz von Phenolphthalein mit 0,1 n-Natronlauge. Verbrauch e *ccm*: e—c entspricht demnach der Summe von NaHS und Na_2SO_3.

[1]) Diese Ztschrft. 2, 49 (1863). R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse, 6. Aufl., I, S. 449 (1875). A. Classen, Quantitative Analyse, 6. Aufl., S. 84 (1912).

5. 10 *ccm* der Lauge verdünnt man auf 50 *ccm* mit Wasser, versetzt mit einer 10%igen Cadmiumacetatlösung zur Fällung des Sulfids und Hydrosulfids. Nach Abfiltrieren und Auswaschen des Niederschlags säuert man mit Essigsäure an und titriert die Summe von Sulfit und Thiosulfat mit 0,1 n-Jodlösung unter Zusatz von Stärke.

6. 10 *ccm* Lauge verdünnt man auf 50 *ccm* mit Wasser, versetzt mit einem Überschuß 10%iger Strontiumchloridlösung und filtriert. Der Niederschlag enthält das Carbonat, Sulfit und Sulfat von Strontium, in Lösung bleiben Sulfid, Hydrosulfit und Thiosulfat, man versetzt sie, samt Waschwasser, mit 10%iger Cadmiumacetatlösung im Überschuß, filtriert das Cadmiumsulfid ab und titriert Filtrat und Waschwasser mit 0,1 n-Jodlösung. Der Verbrauch entspricht dem Thiosulfat.

7. 10 *ccm* Lauge bringt man mit Wasser auf 50 *ccm*, versetzt mit Salpetersäure (1:2) und erhitzt zum Sieden, bis der ausgeschiedene Schwefel sich zusammengeballt hat. Das Filtrat versetzt man mit Natriumacetat und titriert unter Zusatz von Kaliumchromat das Chlor mit Silbernitrat nach Mohr.

8. 10 *ccm* Lauge versetzt man mit Cadmiumacetatlösung, filtriert, versetzt Filtrat und Waschwasser bis zur stark sauren Reaktion mit Salzsäure, kocht, bis der Geruch nach Schwefeldioxyd verschwunden ist, filtriert etwa ausgeschiedenen Schwefel ab und fällt das Sulfat mit Bariumchlorid. Den Bariumsulfatniederschlag filtriert man ab, glüht und wägt ihn.

9. Zur Kontrolle kann man in einem gemessenen Anteil der Lauge mit Bromwasser alle Schwefelverbindungen zu Sulfat oxydieren und dieses mit Bariumchlorid fällen und als Bariumsulfat zur Wägung bringen. Gesamt-Schwefel.

Nachstehend gebe ich in der Tabelle eine Zusammenstellung einer Anzahl von nach der beschriebenen Methode ausgeführten Analysen.

Tabelle.

Resultate der Gesamtschwefel-Bestimmung und einzelne analytische Ermittlungen.

Nr. der Analysen	Schwefelhaltige Bestandteile					Gesamtschwefel	
	Na_2S *g/l*	NaSH *g/l*	Na_2SO_3 *g/l*	$Na_2S_2O_3$ *g/l*	Na_2SO_4 *g/l*	S_R *g/l*	S_{OX} *g/l*
1	240,00	—	3,10	1,10	1,25	100,22	100,17
3	198,50	38,45	5,50	2,30	2,50	106,76	106,55
4	36,20	245,75	0,50	3,15	4,00	158,63	158,65
5	42,00	290,50	2,15	3,00	3,00	186,22	186,18
7	40,00	310,30	3,00	2,00	3,10	196,70	196,70

Dabei ist in den beiden letzten Spalten unter S_R die Summe der den gefundenen Mengen der einzelnen Schwefelverbindungen entsprechenden Schwefelmengen und unter S_{OX} der nach Oxydation mit Bromwasser gefundene Gesamtschwefel aufgeführt.

Die Tabelle läßt erkennen, daß die Methode durchaus befriedigende Resultate liefert. Da sie durchweg volumetrische Bestimmungen enthält, ist sie rasch ausführbar.

Zur colorimetrischen Bestimmung des Titans in Gegenwart von Bromverbindungen.

(Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von G. P. Lutschinsky und Antonina Iwanowna Lichatschewa.)

Von

H. A. Liebhafsky[1]).

[Eingegangen am 15. Februar 1936.]

Die von G. P. Lutschinsky und Antonina Iwanowna Lichatschewa[2]) angegebene Methode beruht auf der Entfernung des Broms durch Extraktion mit Chloroform vor der colorimetrischen Titanbestimmung. Bei Gegenwart von Bromiden ist es dabei erforderlich, das Bromid zu Brom zu oxydieren, da sonst das Tribromidgleichgewicht

$$Br_2 + Br' \rightleftarrows Br_3'$$

die vollständige Extraktion des Broms erschwert.

Das Verfahren ist dann zeitraubend und umständlich, da man nach der Oxydation mehrfach extrahieren muß.

Zur Entfernung des Broms aus einer derartigen Bromidlösung ist das folgende Verfahren wesentlich einfacher.

Man gibt einen Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd zu der zu untersuchenden Lösung, deren Säurekonzentration (Schwefelsäure oder Perchlorsäure) in weiten Grenzen schwanken kann. 0.1 n-Lösung genügt. Hierauf versetzt man langsam mit Silbernitratlösung bis zur vollständigen Fällung des Silberbromids. Sobald man diesen Punkt erreicht hat, ist alles Brom durch Wasserstoffsuperoxyd reduziert und das Tribomid ist verschwunden, da infolge Zugabe von Silbernitrat das Gleichgewicht sich nach links verschiebt.

Es ist wohl bekannt[3]), daß Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung bei Zimmertemperatur nicht nur Bromide zu Brom oxydieren kann:

$$H_2O_2 + 2\,Br' + 2\,H^{\cdot} = Br_2 + 2\,H_2O,$$

sondern umgekehrt auch ebensogut Brom zu Bromid reduziert:

$$H_2O_2 + Br_2 = O_2 + 2\,Br' + 2\,H^{\cdot}.$$

---

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von Dipl. Ing. Lina Keil. — [2]) Diese Ztschrft. **103**, 196 (1936). — [3]) W. C. Bray und R. S. Livingston, Journ. Americ. Chem. Soc. **45**, 1251 (1923).

Die Oxydation des Bromids zu Brom wird durch hohe Wasserstoff-Ion und Bromid-Ion-Konzentration begünstigt, die Reduktion des Broms zu Bromid dagegen durch geringe Wasserstoff-Ion- und Brom-Konzentration. Von dieser Tatsache wird hier Gebrauch gemacht.

Schenecktady, N. Y., General Electric Company, Research Laboratory.

Neues Stativ für Funkenstrecke und Abreißbogen.

Von

A. Schleicher und Nora Kaiser.

[Eingegangen am 15. Februar 1936.]

Für unsere Arbeiten mit dem Abreißbogen verwenden wir in neuerer Zeit eine Vorrichtung, die gegenüber der früher von uns benutzten[1]) einfacher und sicherer ist. Wir haben jetzt, wie auch andere Autoren[2]), den Abreißmechanismus mit dem Funkenstativ vereinigt und erzielen damit eine Ersparnis an Apparatur, wie auch die Möglichkeit sicherer Einstellung in die optische Achse.

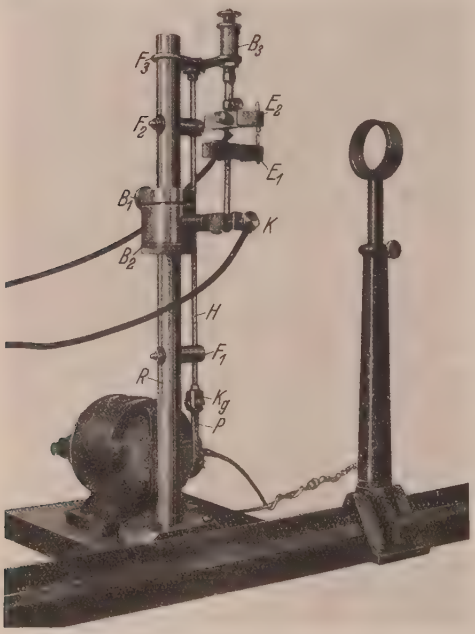


Abb. 6.

Die Einrichtung sei nachstehend kurz beschrieben und durch die Abb. 6 veranschaulicht.

Das Stativ steht, um alle Erschütterungen zu vermeiden, in geringem Abstand neben der optischen Bank und ist auf ein Holzbrett montiert, das selbst auf vier Gummifüßen ruht. Diese sichern gegen Eigenbewegungen infolge etwaiger Erschütterungen, welche sehr gering sind, da der Motor (220 V, 0,2 Amp.) ebenfalls auf dem Brett montiert ist. An dem Rundstab R sind 2 Büchsen B_1 und B_2 vertikal verstellbar und schwenkbar, von denen die erstere durch eine Schraube die Grobeinstellung festhält,

[1]) Diese Ztschrft. **101**, 243 (1935), Abb. 22. — [2]) Walther und Werner Gerlach, Die chemische Emissionsspektralanalyse II, S. 4 und 5 (1933).

während die andere durch eine Schraube mit geriffeltem Rand die Feineinstellung ermöglicht. Sie trägt, mittels eines runden Stückes Vulkanfiber verstellbar, die Klammer K, in welche der Elektrodenhalter E_1 — nach Art der oberen Elektrode in Abb. 22[1]) — eingespannt werden kann.

Auf der Motorachse sitzt eine Exzenterscheibe, die durch die Pleuelstange P und das Kreuzkopfgelenk Kg mit der Hubstange H verbunden ist. Der Exzenter und damit die Hubhöhe ist verstellbar. Die Hubstange geht durch die 3 Führungen F_1 bis F_3 zur Vermeidung seitlicher Schleuderung und trägt wieder mittels eines flachen Stückes Vulkanfiber eine einfache Büchse B_3, in welche der untere Elektrodenhalter E_2 eingespannt werden kann. B_3 ist vertikal fein verstellbar, kann durch Feststellmutter gesichert und während der Bewegung verstellt werden. Mit ihrer Hilfe wird auch in die optische Achse justiert. Die Stromzuführung erfolgt durch Anschluß an die Elektrodenhalter.

Entwurf und Ausführung des Stativs stammen vom Institutsmechaniker Meister J. Daniels.

Aachen, Anorganisches und elektrochemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, 12. Februar 1936.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner. W. Dehio.

Extraktion. Die theoretischen Grundlagen der Extraktion von Flüssigkeiten haben kürzlich J. Friedrichs und W. Friedrichs[2]) erörtert. Mittels einer mathematischen Ableitung wird gezeigt, daß unter normalen Bedingungen die Extraktion gemäß einer Exponentialfunktion, bei der Bildung von Doppelmolekülen zwischen dem löslichen Stoff und dem Lösungsmittel gemäß einer Hyperbelfunktion verläuft, die durch eine Exponentialfunktion überlagert ist. Die Gültigkeit der Extraktionsgleichungen ist dabei durch die Gültigkeit des Verteilungssatzes begrenzt. So wird gegebenenfalls bei geringen Konzentrationen die mit der Verdünnung fortschreitende elektrolytische Dissoziation den Extraktionsverlauf beeinflussen. Eine Nachprüfung der theoretischen Überlegungen durch Versuche ergab, daß mit guten Extraktionsapparaten die theoretische Grenze erreicht wird. Verkürzt werden kann die Extraktionsdauer nur durch eine Vergrößerung der Destilliergeschwindigkeit. Dies bedingt die Verwendung von Siedekolben von nicht zu kleiner Verdampfungsfläche, wobei ferner Stauungen zwischen dem aufsteigenden Dampfstrom und dem rücklaufenden Destillat vermieden werden müssen. Dies läßt sich erreichen durch Ersatz des üblichen Rück-

[1]) Diese Ztschrft. **101**, 243 (1935), Abb. 22. — [2]) Chem. Fabrik **8**, 247 (1935).

flußkühlers durch einen Durchflußkühler; auf diese Weise wird auch die Erwärmung der Extraktionslösung verhütet, die sonst bis nahe an den Siedepunkt des Extraktionsmittels erfolgt und mitunter nachteilig sein kann.

Einen Extraktionsapparat für die Bestimmung des Fettgehaltes in Futtermitteln u. dergl. hat A. G. Kuhlmann[1]) beschrieben. Bei diesem erfolgt die Ermittlung der Extraktausbeute nicht direkt durch Wägen des Abdampfrückstandes der Extraktionslösung, sondern durch Feststellung des Gewichtsverlustes der extrahierten Probe. Vergleichsbestimmungen mit Sojabohnenmehl unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel ergaben ferner, daß mit Petroläther, Benzin, Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Dichloräthylen und Trichloräthylen völlig übereinstimmende Extraktausbeuten erhalten werden.

Für das Eindampfen von Extraktionslösungen und anderen Flüssigkeiten, die zum Stoßen neigen, hat M. Mattikow[2]) folgende Arbeitsweise vorgeschlagen. Das Eindampfen wird in einem weithalsigen Erlenmeyerkolben vorgenommen, in den über ein Glasbiegerohr eine Glasfilterplatte eingeführt ist. Während des Siedens wird ein kräftiger Strom von Luft oder Kohlensäure durchgeleitet und damit eine kräftige Mischwirkung erzielt.

Eine einfache Vorrichtung zum Mischen von Flüssigkeiten und festen Extraktionsgütern im Laboratorium haben B. Flaschenträger und P. Faber[3]) angegeben. Das Prinzip dieses Gerätes beruht auf der Anwendung einer Mühle mit jeweils exzentrisch verlagertem Gut. Beispielsweise können in einer um ihre Achse sich langsam drehenden Holzkiste Glasflaschen und Behälter mit einem Inhalt bis zu 40 *kg* eingespannt werden. Die Kiste ruht mittels der aufgeschraubten Achsen in einem Lagerbock und wird von einem Motor über eine Riemenscheibe angetrieben. Die in der Kiste mit einem Holzring und Holzkreuz oder einem Traggurt eingespannten Gefäße werden beim Drehen „über Kopf" gestürzt, der Inhalt wird exzentrisch bewegt und damit gut gemischt. Der Apparat ist auf ein verstärktes Holzbrett oder auf quer verschweißte Schienen aufgeschraubt und kann an jedem beliebigen Ort aufgestellt werden. Er hat sich vor allem bei der Extraktion von Ölen mit Alkohol, von Harn mit Äther, sowie von Pflanzensamen mit Petroläther und Äther gut bewährt. H. Brückner.

Destillation. Die theoretischen Grundlagen für die fraktionierte Destillation und Rektifikation im Laboratoriumsmaßstab hat P. Jaulmes[4]) erörtert. Es sei auf die ausführliche Originalarbeit verwiesen.

Für das Abdestillieren bestimmter Gewichtsteile einer Substanz im Vakuum hat G. Lode[5]) die Anwendung eines Behelfs folgender Art empfohlen. Innerhalb eines einem Exsiccator ähnlichen Gerätes[6]) hängen an einer drehbaren waageartigen Vorrichtung die Vorlageröhrchen, deren Gewicht durch Gegengewichte ausgeglichen ist.

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **69**, 221 (1935). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 136 (1935). — [3]) Chem. Fabrik **8**, 272 (1935). — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. **54**, 137 T (1935). — [5]) Chem. Ztg. **59**, 624 (1935). — [6]) Hersteller: Universitätsmechaniker Ratgeber, Innsbruck.

Auf den letzteren befinden sich kleine ebene Flächen, auf die Gewichte aufgelegt werden können. Die Beobachtung der Gewichtsverhältnisse erfolgt durch eine Nadel, die bei Gewichtsausgleich senkrecht steht und ein Übergewicht durch einen entsprechenden Ausschlag anzeigt.

Eine auf der Anwendung eines magnetisch betätigten Ventils beruhende Druckreglung bei Vakuumdestillation hat G. W. Jacobs[1]) beschrieben. Der Vorteil des magnetischen Ventils ist eine sehr feinstufige Druckregelung auf einen Fehler von $\pm 0{,}015\,mm$ sowie seine Anwendbarkeit sowohl für Druck als auch für Vakuum. Das Gerät kann ohne Zwischenschaltung eines Relais direkt an das Lichtnetz angeschlossen werden. Wie die Abb. 7 zeigt, hebt die Magnetspule im stromdurchflossenen Zustand einen Eisenkern mit dem Gummistopfen C, der im stromlosen Zustand die Öffnung O einer von dem Gummistopfen G gehaltenen Capillare verschließt. Die Strömung durch die Capillare wird mittels des Hahnes S reguliert, ferner kann eine zusätzliche Luftzufuhr durch das Ventil V herbeigeführt werden. H und L stellen Geräteglaskolben dar, die als Hochdruck (H)- und Niederdruck (L)-Pufferkammern wirken und bei M jeweils mit einem Manometer in Verbindung stehen. Als Widerstand dient eine 25 Wattlampe B, der Anschluß des Gerätes an die Apparatur erfolgt bei R; bei T ist fernerhin ein Anschluß an die Pumpe vorgesehen.

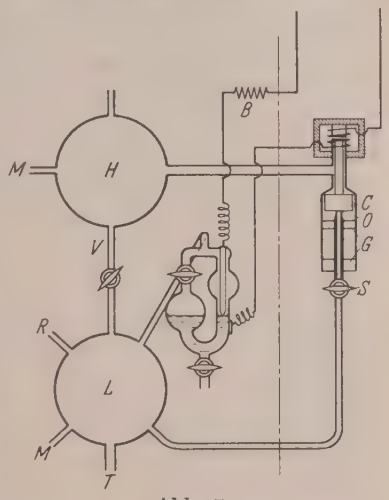


Abb. 7.

Durch die Schwankungen des Flüssigkeitsstandes eines Manometers wird der die Regulierung bewirkende Strom geschlossen oder unterbrochen.

Ein Gerät für die Durchführung von Hochvakuumdestillationen von Ölen haben K. M. Watson und C. Wirth III[2]) beschrieben. Bei dieser Apparatur sind sämtliche Verbindungen durch Glasschliffe hergestellt und das Mc Lead-Manometer ist durch eine mit Kohlensäureschnee gekühlte Gasfalle vor der Kondensation von Öldämpfen geschützt. Zur Anwendung gelangen 200 *ccm* Öl, dessen unterhalb 260° siedende Anteile zweckmäßig zuvor durch Erhitzen unter gewöhnlichem Druck in einem Englerkolben entfernt werden. In der Originalarbeit wird ferner ein Nomogramm zur Feststellung der Siedetemperatur bei gewöhnlichem Druck aus Siedetemperatur im Vakuum und Höhe des letzteren angegeben.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 7, 70 (1935). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 7, 72 (1935).

Über einen einfachen Druckregler für Vakuumdestillationen hat O. J. Schierholtz[1]) berichtet. Das Prinzip des Apparats ist folgendes. Unterhalb eines gelagerten Waagebalkens befindet sich ein U-förmiges Manometer, dessen horizontales Zwischenstück ziemlich lang ist. Hat sich das gewünschte Vakuum eingestellt, so wird durch den Waagebalken mittels einer untergelegten Gummiplatte ein Capillarrohr abgeschlossen, dessen Ende planparallel abgeschliffen ist und das mit der Vakuumapparatur in Verbindung steht. Bei einem Ansteigen des Vakuums über das eingestellte Maß wird die Neigung des Waagebalkens verändert und es strömt Luft in die Apparatur, bis das Vakuum wieder auf das gewünschte Maß abgefallen ist.

Den Apparat „Weboda" zur Herstellung von einfach und doppelt destilliertem Wasser hat ein ungenannter Verfasser[2]) kürzlich beschrieben. Das Gerät besteht vollkommen aus Pyrexglas, ist mit einer selbsttätigen Zuführung von vorgewärmtem Wasser versehen und liefert in der Stunde bei etwa 25 *l* Kühlwasserverbrauch 1250—1350 *ccm* destilliertes Wasser, das vollkommen kohlensäurefrei ist. H. Brückner.

Filtration. Einen Beitrag zur Kenntnis der Filtrationsgesetze haben P. H. Hermans und H. L. Bredée[3]) geliefert. Auf Grund eingehender theoretischer Ableitungen über die Filtration bei konstantem Druck wird der von der industriellen Praxis schon lange angewendete Kunstgriff, die nur schwierig durchführbare Filtration von schleimige Verunreinigungen enthaltenden Lösungen durch Zugabe sogenannter Filterhilfsstoffe, beispielsweise von in Glycerin suspendierter Kieselgur (Hyflo-Supercel) zu erleichtern, leicht verständlich. Der zugefügte Hilfsstoff baut während der Filtration einen Filterkuchen auf und an Stelle einer Verstopfungsfiltration, bei der sich die Filterporen nach und nach verstopfen, erhält man die sogenannte Schlammfiltration, bei der sich auf der Filtrationsunterlage ein Filterkuchen als eigentlich filtrierende Schicht bildet. Die wichtigsten Filtrationsgesetze sind dabei folgende:

a) reine Verstopfungsfiltration $kV = S_0 - S$
b) Standardgesetz $\frac{1}{2} kt = t/V - 1/S_0$
c) Zwischengesetz $kt = 1/S - 1/S_0$
d) Schlammfiltration $\frac{1}{2} kV = t/V - 1/S_0$.

Von diesen Gesetzen sind a und d auf Grund mathematischer Überlegungen abgeleitet, a auch gleichzeitig von P. C. Carman[4]) aufgestellt, während b und c zunächst empirische Ausdrücke für die in der Praxis häufig beobachteten Übergangsfälle von der Verstopfungs- zur Schlammfiltration sind.

Darin bedeutet k die Verstopfungskonstante, d. h. $\frac{dw}{dV}$ die Änderung des Filtrationswiderstandes w mit der durchfließenden Menge V. V das durch das Filter geflossene Flüssigkeitsvolumen in *ccm* je 1 *qcm* Filterfläche, S_0 die anfängliche Filtrationsgeschwindigkeit, S die Filtrationsgeschwindig-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 284 (1935). — [2]) Documentat. sci. **3**, 319 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3314 (1935). — [3]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **54**, 680 (1935). — [4]) Journ. Soc. Chem. Ind. **52**, 280 T (1933); **53**, 159, 301 T (1934).

keit zur Zeit t in *ccm* für 1 *qcm* Filterfläche in der Minute (dV/dt) und t die Filtrationszeit in Minuten. Die beiden Größen, die Verstopfungskonstante k und die anfängliche Filtrationsgeschwindigkeit S_0, sind somit hervorragend geeignet, für jede Filtrationsart entweder die zu filtrierende Flüssigkeit bei konstantem Filtermedium oder das Filtermedium bei konstant gewählter Flüssigkeit in Hinsicht auf die Filtration völlig zu charakterisieren. Dabei ist jedoch zu beachten, daß für das Ausfindigmachen des zutreffenden Gesetzes die Filtration ziemlich weitgehend fortgeführt werden muß, da im Beginn ihres Verlaufs die verschiedenen Filtrationskurven einen Unterschied nicht immer deutlich erkennen lassen. Belegversuche werden in der Originalarbeit mitgeteilt.

Auf die Verwendung aschefreier Tabletten als Filterschicht bei qualitativen und quantitativen Arbeiten, insbesondere für die „Sandbestimmung" in Futtermitteln hat W. Lepper[1] aufmerksam gemacht. Die Tabletten werden hergestellt von den Firmen Macherey, Nagel & Co., Düren sowie von C. Schleicher und Schüll, Düren mit einem Durchmesser von 4.5 *cm* und einem Gewicht von 1.5—2 *g*. Der Aschegehalt der Filtertabletten beträgt je *g* etwa 0.0002 *g*. Ihre Anwendungsweise ist folgende:

In einen mit einem Gummistopfen auf eine Saugflasche aufgesetzten Trichter wird eine durchlöcherte Nickelplatte von 3.5 *cm* Durchmesser und darüber eine Filterplatte eingelegt. Nunmehr wird die Wasserstrahlpumpe angestellt und die Filterplatte unter gleichzeitigem Aufgießen von Wasser auf die Nickelplatte aufgedrückt, wobei am Trichter ein Wulst entsteht und eine genügende Dichte des Filterkuchens entsteht. Nach der Filtration und der Herausnahme der Filterschicht können am Glase haftende Teile des Rückstandes mit angefeuchtetem Filtrierpapier abgewischt werden.

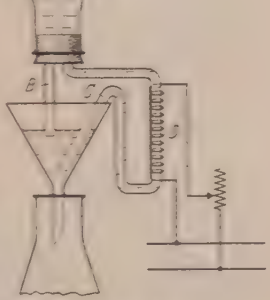


Abb. 8.

Ein Gerät zur Heißfiltration hat kürzlich G. R. Yohe[2]) beschrieben. Wie die Abb. 8 zeigt, wird die in dem Rohr C befindliche abgekühlte Lösung durch den Heizkörper D erhitzt und gelangt nach A, worauf sie beim Sinken des Flüssigkeitsspiegels im Filtriertrichter durch das Fallrohr B in diesen abfließt. Als Heizwicklung genügt ein Chromnickeldraht mit einem Widerstand von etwa 10 Ohm, die Stromstärke soll 2—4 Amp. betragen. Die elektrische Heizung kann auch durch eine solche mit Gasbrenner oder Dampfmantel ersetzt werden.

Über die Ultrafiltration von Proteinen, vor allem von Serumproteinen, durch abgestufte Kollodiummembranen haben kürzlich W. J. Elford und J. D. Ferry[3] eingehend berichtet. Albumin und Pseudoglobin aus Pferdeserum wurden in 0.5%igen Lösungen unter

[1]) Landw. Vers.-St. **123**, 235 (1935). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 209 (1935). — [3]) Biochemical Journ. **28**, 650 (1934); durch **Chem. Zentrbl. 106, I, 1744 (1935).**

einem Überdruck von 1—3 at Stickstoff durch nach ihrer Porenweite abgestufte Kollodiummembranen nach Vorfiltration durch Membranen von 0,5—1 μ Porendurchmesser zwecks Sterilisierung filtriert; das Filtrat wurde in bestimmten Zeitabschnitten mittels des Eintauchrefraktometers von Zeiss analysiert. Die erhaltenen Filtrationskurven sind für die einzelnen Proteine charakteristisch. Einzelheiten müssen in der Originalarbeit eingesehen werden. H. Brückner.

Eine Gaswaschflasche zur maßanalytischen Bestimmung geringer Beimengungen in Gasen schlägt W. G. Gurewitsch[1]) vor. Der kleine Apparat besteht, wie Abb. 9 zeigt, aus einem Glasgefäß, welches eine Einbuchtung (a) aufweist. Das Rohr, durch welches das Gas eingeleitet wird, ist mit einer Kugel versehen, die einen Kanal (b) besitzt, der parallel zur Vertikalachse steht. Dreht man den Gummistopfen (c) um 180°, so steht der Kanal (b) entweder über der Einbuchtung des Gefäßes oder wie in Abb. 9 ihr gegenüber. Am Ende des Gaseinleitungsrohres befindet sich eine feinporige Glasplatte von 3 *cm* Durchmesser, durch welche das zu prüfende Gas austritt.

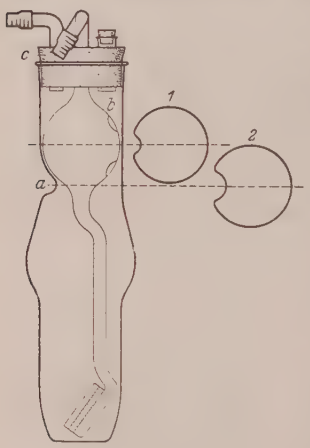


Abb. 9.

Zum Gebrauch gibt man die vorzulegende Titrationsflüssigkeit (etwa 50 *ccm*) in das Glasgefäß, wobei sich der Kanal (b) in der Stellung der Zeichnung befindet, und steckt die Ausflußspitze der Bürette oder der Pipette durch den Kanal. Nach der Füllung dreht man den Gummistopfen um 180°, so daß das untere Ende des Kanals b bei a an der Wandung anliegt, drückt ihn fest auf und läßt das Gas durchströmen, wobei auch nicht die geringsten Mengen der vorgelegten Titrationsflüssigkeit verspritzen können, selbst wenn das Gas schnell durchströmt. Die Titration führt man in demselben Gefäß aus, indem man nach Abstellen des Gases das Einleitungsrohr wieder um 180° dreht und nun die Bürette durch den Kanal (b) steckt. Nunmehr wird die vorgelegte Flüssigkeit titriert. Mit diesem Apparat ließ sich eine Bestimmung der Kohlensäure in 10 *l* Luft innerhalb 2 Stunden ausführen, während sonst 5½ Stunden für dieselbe Luftmenge gebraucht wurden[2]). W. Dehio.

Einen automatischen Gasanalysator zur Bestimmung geringer Mengen von Beimischungen hat M. M. Feinberg[3]) konstruiert. In diesem Apparat werden alle mechanischen Operationen automatisch ausgeführt, so wird z. B. bei der Titration von SO_2 mit Jodlösung der Augenblik der Entfärbung durch ein Photoelement festgehalten. Mit dem

[1]) Journ. f. angew. Chem. (russ.) **8**, 1107 (1935). — [2]) Vergl. hierzu die von H. Cauer beschriebene Waschflasche, diese Ztschrft. **103**, 166 (1935), und das Waschrohr von O. Hackl, diese Ztschrft. **104**, 359 (1936). Die Redaktion. — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 587 (1935).

Apparat lassen sich bei Verwendung der entsprechenden Titrationsflüssigkeiten und Indikatoren automatisch SO_2, H_2S, Cl_2, NH_3, CO_2, NO usw. titrieren. Auf die der Arbeit beigegebenen Zeichnungen und ins einzelne gehenden Erläuterungen des komplizierten Apparates sei hier hingewiesen. W. Dehio.

Über die chemische Angreifbarkeit von Quarzgeräten haben M. A. Besborodow und T. A. Lade[1]) weitgehende Versuche angestellt, aus denen hervorgeht, daß Bleisulfat Quarztiegel am meisten angreift: dann folgen Zinkammoniumphosphat, Zinkcarbonat und Stannioxyd; gegen alle übrigen Niederschläge erwiesen sich Quarztiegel als durchaus widerstandsfähig. Die obengenannten Zinkverbindungen verursachten nach 3maligem Ausglühen Gewichtsverluste bis zu 10,6 *mg*, während Bleisulfat sogar eine Gewichtsabnahme von 82,2 *mg* unter den genannten Bedingungen bewirkte. Außerdem verursachten die genannten Substanzen auch Trübungen und Anflüge, die nicht zu entfernen waren. Daher sollten bei Arbeiten mit den obengenannten Verbindungen keine Quarztiegel benutzt werden. W. Dehio.

Über die Anwendung von Quarztrichtern zur Bestimmung von Graphit in Gußeisen berichtet B. B. Getzow[2]). Man löst 0,5 *g* der Probe in 50 *ccm* Salpetersäure (D 1,20) unter Erwärmen, gibt einige Tropfen Fluorwasserstoffsäure hinzu und filtriert durch einen Quarztrichter in der Form der Allihnschen Röhrchen, in welchen eine Quarzfilterplatte eingesetzt ist. Man wäscht mit verdünnter Salzsäure (1:4) und dann mit Wasser nach, trocknet den Trichter mit dem Niederschlag etwa 10 Minuten bei 105° und verbrennt dann den Niederschlag im Trichter in einem elektrischen Ofen im Sauerstoffstrom innerhalb von 3—4 Minuten. Die gebildete Kohlensäure fängt man in 50 *ccm* vorgelegter Baritlauge auf, die man dann mit Salzsäure gegen Phenolphthalein titriert.
W. Dehio.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

H. Hölemann. C. Mahr. W. Dehio.

Elektroanalyse. Seit dem letzten Bericht[3]) sind wieder neue Fortschritte bei verschiedenen Verfahren erzielt worden. Die gewöhnlichen Anordnungen, bei denen eine Quecksilberkathode benutzt wird, hat B. S. Evans[4]) einer eingehenden Kritik unterzogen. Er stellt als Hauptübelstände fest: 1. Die gebildeten Amalgame schwimmen meist auf dem Quecksilber, was verschiedene Nachteile mit sich bringt. 2. Platinanoden, die gleichzeitig als Rührer dienen sollen, werden zu schwer und infolgedessen zu teuer. 3. Die Stromdichten an der Anode sind in den meisten Fällen ungünstig. 4. Man muß den Elektrolyten

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 574 (1935). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 584 (1935). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **103**, 436 (1935). — [4]) Analyst **60**, 389 (1935).

mit Hilfe eines besonderen Antriebs bewegen. 5. Wenn man unter Stromdurchgang abhebern muß, ist dies umständlich und erschwert die Weiterverarbeitung der großen Flüssigkeitsmengen. 6. Man kann keine Diaphragmen anwenden, da die Anode dann den Katholyten nicht mehr bewegt. 7. Die Stromstärken werden vielfach verhältnismäßig groß. Der Verfasser hat deshalb eine neuartige Arbeitsweise vorgeschlagen. Als Kathode dient dabei ein Quecksilberstrahl, der von einer ständig umlaufenden Quecksilbermenge gespeist wird. Um das Quecksilber, welches durch die Wirkung des Luftdrucks bewegt wird, wieder verwenden zu können, muß man es auf seinem Kreislauf durch eine Lösung schicken, welche die kathodisch abgeschiedenen anderen Metalle auflöst. Weil der Quecksilberstrahl eine kleine Oberfläche hat, ist die Stromdichte an der Kathode ziemlich hoch, was für die Abscheidungsvorgänge günstig ist. Da der Quecksilberstrahl in der Anordnung von Evans waagerecht in die Analysenlösung austritt, ihr also dadurch schon eine gewisse Bewegung mitteilt und außerdem diese Wirkung als ortsveränderliche Kathode noch elektrodynamisch vergrößert, ist es nicht mehr nötig, den Elektrolyten besonders zu rühren. Um die anodische Stromdichte hoch zu halten (z. B. günstig bei Gegenwart von Mangan, da an der Anode möglichst kein Dioxyd und kein Permanganat entstehen soll), wird eine geeignete, sehr kleine Anode aus Platindraht benutzt. Außerdem kann man dann noch bei Bedarf ein kleines Diaphragma anwenden. Evans hat für diese Arbeitsweise eine geeignete Anordnung beschrieben, die hier nur in ihren Grundzügen wiedergegeben werden soll. Genaue Maßangaben, eine Zeichnung und eine Betriebsvorschrift findet man in der englischen Arbeit. Als Elektrolysengefäß wird ein abgesprengter Scheidetrichter benutzt. Das Kathodenquecksilber sammelt sich am Grunde dieses Elektrolysierbechers und fließt dauernd durch den Hahn an der tiefsten Stelle ab. Das kurze Ableitungsrohr ist mit einem 2mal rechtwinklig gebogenen Glasrohr, dieses mit einem etwas weiteren Rohr verbunden, das ungefähr so hoch reicht wie der Elektrolysenbecher. In dieses offene, unter Luftdruck stehende Rohr ragt das eigentliche Steigrohr für das Quecksilber ziemlich weit hinein. Dieses Steigrohr führt das Quecksilber in den oberen von zwei kleineren Scheidetrichtern, die über der Elektrolysenzelle angeordnet sind. Dieser obere Scheidetrichter enthält die Lösung, die das Quecksilber reinigen soll. Um das Quecksilber so hoch aufsaugen zu können, verschließt man den oberen Scheidetrichter mit einem doppelt durchbohrten Stopfen. In die eine Bohrung wird das erwähnte Steigrohr eingeführt. Ein zweites Rohr in der anderen Bohrung verbindet das Innere des Trichters mit einer Sicherheitsflasche und dann mit einer Pumpe, damit man den nötigen Unterdruck zum Hochsaugen des Quecksilbers erzeugen kann. Nachdem das Quecksilber in Tropfen durch die reinigende Lösung gefallen ist, verläßt es den oberen Scheidetrichter durch einen Hahn und ein ziemlich langes Ansatzrohr, das an seinem unteren Ende noch mit einem aufwärts gebogenen Rohrstückchen verbunden ist. Das Quecksilber sammelt sich im zweiten Scheidetrichter. Von diesem Vorratsgefäß aus gelangt es wieder durch

einen Glashahn in die eigentliche Strahlröhre, die schon halb in den Elektrolyten eintaucht. Diese Strahlröhre ist aus dickwandigem Capillarenglas gefertigt. Sie führt das Quecksilber zunächst senkrecht nach unten, ist dann U-förmig umgebogen, steigt also wieder nach oben, trägt in diesem Teil ein ebenfalls capillares, senkrechtes, seitliches Ansatzrohr, ist nochmals U-förmig nach unten umgebogen und endigt schließlich in einem waagerecht abgebogenen kurzen Stück. Der seitliche Ansatz an dieser Strahlröhre hat zwei Aufgaben zu erfüllen: Man kann einmal an dem Stand des Quecksilbers in diesem Röhrchen (gewöhnlich 6—12 *mm*) erkennen, ob das Quecksilber das Strahlrohr unter genügendem Druck verläßt, und außerdem in dieses Seitenrohr einen dünnen Platindraht als negative Ableitung des Elektrolysenstromes einführen. Die ganze Anordnung läßt sich mit geeigneten Klammern und Ringen an einem Ständer befestigen. Die verwendeten Anoden bestehen aus einem dünnen Platindraht, der als Schlinge in ein Glasröhrchen eingeschmolzen ist. Wenn man eine Stromquelle von etwa 20 V Spannung anwendet, kann man die Stromstärke in den gewünschten Grenzen (0,5 –0,8 A) regeln, indem man die Drahtschlinge mehr oder weniger tief in die zu analysierende Lösung eintaucht. Beim Arbeiten kommt es darauf an, daß nur wenig amalgamhaltiges Quecksilber am Boden des Elektrolysengefäßes bleibt und daß der Kreislauf des Quecksilbers richtig vor sich geht. Beides läßt sich durch passende Einstellung der Hähne am Elektrolysengefäß, Reinigungs- und Vorratsgefäß erreichen. Nach dem Stromdurchgang ist die elektrolysierte Lösung leicht weiter zu verarbeiten. In der zum Reinigen des Quecksilbers gebrauchten Lösung ist der aus der Analysenlösung entfernte Bestandteil zu finden und gegebenenfalls zu bestimmen. Der Verfasser hat noch eine Hauptaufgabe zu lösen, damit diese neue Arbeitsweise brauchbar wird. Er muß noch geeignete Lösungen finden, um die Metalle aus dem Kathodenquecksilber wieder herauszulösen. Über diesen Punkt macht er noch keine Angaben.

Für die Elektrolyse von Chloridlösungen sind einige Erfahrungen beachtenswert, die C. Charmetant[1]) mit Alkohol als Depolarisationsmittel gemacht hat. Wenn man wenig Alkohol zusetzt, wird noch Chlor frei; wendet man mehr Alkohol an (etwa 150 *g/l*), dann sind vor und nach der Elektrolyse gleich viel Chlor-Ionen in der Badflüssigkeit vorhanden. Um aber beispielsweise Nickel aus solchen Lösungen oxydfrei zu fällen, muß man schwach ansäuern. Kobalt läßt sich schon aus neutralen Lösungen frei von Oxyd erhalten. Der Verfasser hat in präparativem Maßstab gearbeitet und eine vollständige Fällung nicht angestrebt.

Shiro Koyanagi[2]) hat das alte Verfahren von A. Brand[3]) wieder aufgenommen, indem er Metalle aus der Lösung ihrer Pyrophosphate niederschlägt. Er hat mit einer Classenschen Schale gearbeitet und die Elektrolyte bewegt. Eisen wird aus den Pyrophosphatlösungen nicht

[1]) Compt. rend. **201**, 43 (1935). — [2]) Bull. Chem. Soc. of Japan **10**, 355 (1935). — [3]) Diese Ztschrft. **28**, 581 (1889).

vollständig gefällt. Bei anderen Metallen hat Koyanagi gute Werte erhalten, die er aber nicht angibt. Die benutzten Bedingungen sind in folgender Zusammenstellung enthalten:

Metall	Nickel	Kobalt	Kupfer	Zink	Cadmium
Angewendetes Salz: Sulfate.					
Angewendete Menge in *g* Metall.	0,1 — 0,3	0,1 — 0,2	0,1 — 0,3	0,2	0,1 — 0,2
Zusatz an $Na_4P_2O_7 . 10\ H_2O$ *g* . . .	3 — 5	4 — 5	7 — 8	7	9
$(NH_4)_2CO_3$ *g*	3 — 4	1 — 2	3 — 5	0,5 — 1	1
Volumen *ccm*	120	125	120	125	125
Stromstärke A	1 — 2	1 — 1,5	1 — 1,5	1 — 1,5	2 — 2,5
Spannung V	6 — 7	6 — 7	5 — 5,5	6 — 7	5,5 — 6
Temperatur: Zimmertemperatur.					
Rührgeschwindigkeit, Umdrehungen/Min. . .	800	800	800	500	500 — 600
Fällungsdauer, Min. . . .	90 — 120	70 — 100	90 — 120	120	120

Die Analyse technischer Legierungen (mit Zinn, Kupfer, Blei, Nickel und Zink) hat N. J. Ugnjatschew[1]) erneut behandelt. Man löst diese Legierungen (0,2—0,3 *g*) in 10 *ccm* Salpetersäure (D 1,4). Wenn sich keine Stickoxyde mehr entwickeln, kühlt man ab und filtriert. Die Metazinnsäure wird mit 20%iger Ammonnitratlösung 3—4mal, dann mit heißem Wasser ausgewaschen. Die Waschflüssigkeiten vereinigt man mit dem ersten Filtrat (Filtrat I). Das Filter mit dem Rückstand bringt man in eine Auflösung von 8 *g* Oxalsäure in 30 *ccm* Wasser. Man erhitzt, um die Metazinnsäure zu lösen, und filtriert wieder. In das Filtrat gibt man 20 *ccm* gesättigte Ammoniumoxalatlösung, 1 *g* Ammoniumchlorid und elektrolysiert bei 60° (3 A, 8 V). Auf diese Weise wird der Zinngehalt ermittelt. Man bringt das Filtrat I auf ein bestimmtes Volumen und bestimmt in einem entsprechenden Teil einmal Blei und Kupfer, darauf Nickel und Zink. Man versetzt die Lösung mit Salpetersäure, verdünnt auf 100 bis 120 *ccm* und elektrolysiert bei 6 V, 1,5 A und 30° Blei und Kupfer. In der verbleibenden Lösung läßt sich Zink neben Nickel ermitteln. Man dampft mit 3—5 *ccm* Schwefelsäure (D 1,84) ein, bis weiße Nebel auftreten, verdünnt mit 30 *ccm* Wasser, setzt 2,5—3 *g* Weinsäure zu, erwärmt, bis sich alles gelöst hat, neutralisiert mit 20%iger Natronlauge, setzt dann noch einen Überschuß von 20 *ccm* dieser Lauge zu und fällt das Zink elektrolytisch (2,8 V, 1,5 A). Nach dieser Elektrolyse säuert man mit Schwefelsäure an, neutralisiert mit Ammoniak und setzt noch weitere 15 *ccm* zu. Mit 1 A Stromstärke und 3,5 V Spannung läßt

[1]) Chem. Journ. Ser. A Journ. allg. Chem. (russ.) **3** (65) 500 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 810 (1934).

sich dann bei 60° das Nickel fällen. Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß der Phosphorgehalt in einer größeren Einwage nach dem bekannten Molybdat-Verfahren bestimmt wird. Der Analysengang entspricht dem üblichen Weg bei bronzeähnlichen Legierungen: nur wird noch das von G. Vortmann[1]) vorgeschlagene Verfahren, Zink in alkalischer Tartratlösung von Nickel zu trennen, sinngemäß angeschlossen.

Die Elektrolyse ist weiterhin für die Bestimmung kleinster Metallmengen herangezogen worden. Verschiedene Forscher haben sich mit der restlosen Erfassung von geringen Bleimengen befaßt. Für diesen Zweck ist von A. Seiser, A. Necke und Herbert Müller[2]) die Ausfällung des Dioxyds passend ausgebildet worden. Weil aber von verschiedenen Seiten Zweifel darüber geäußert worden sind, ob das Verfahren in der vorgeschlagenen Form durchführbar ist, teilen A. Necke und Herbert Müller[3]) die seitdem gesammelten Erfahrungen und Ergebnisse mit. Die Fällung von weniger als 1 *mg* Blei ist nur dann vollständig, wenn gerührt wird. Außerdem muß man unter Stromdurchgang auswaschen. Ferner können Fehler bei der anschließenden colorimetrischen Bestimmung des Bleies auftreten, weil die benutzte Leukobase — Arnoldsches Reagens (Tetramethyldiaminodiphenylmethan) — in der vorgeschriebenen Menge Eisessig wechselnde Eigenabsorption zeigt. Um colorimetrieren zu können, muß man unbedingt mit einer genau so hergestellten Lösung von bekanntem Bleigehalt vergleichen. Das Arnoldsche Reagens muß vor Gebrauch aus 95%igem Alkohol umkrystallisiert werden, dem man etwas Schwefelammonium zugesetzt hat. In Tabellen bringen die Verfasser einen Überblick über die Genauigkeit, die bei 218 Analysen erreicht worden ist. Man kann nach diesen Ergebnissen durchschnittlich mit einem Fehler von $\pm 10\,\gamma$ bei dem Verfahren rechnen, wenn auch gelegentlich größere Fehler vorkommen können und die Art der zu untersuchenden Bleilösungen die Fehlergröße ganz regelmäßig beeinflußt. Die Fehler sind am geringsten bei reinen wäßrigen Bleilösungen, sie werden größer bei Blutanalysen und sind am größten bei Harnanalysen. Die Hauptfehlerquelle liegt nicht bei der Elektrolyse, sondern in der colorimetrischen Auswertung. Das haben die Verfasser noch durch besondere Versuche erhärtet. Im Elektrolyten und in den Waschwässern, sowie an der Kathode konnten niemals nennenswerte Bleimengen gefunden werden. Außerdem ist die Elektrolyse von W. Messerschmidt und G. Tartler[4]) mit Hilfe von radioaktiven Indikatoren nachgeprüft worden, indem passende Mengen Blei (30—100 γ) mit etwas aktivem Blei (Th B) versetzt und elektrolytisch abgeschieden wurden. Im Mittel ließen sich dann nach bekannten radiometrischen Meßverfahren etwa 99% des aktiven Bleies an der Anode nachweisen.

Als Fehlerquellen kommen bei der Bleielektrolyse hauptsächlich zwei in Frage: 1. Die gleichzeitige Abscheidung von Blei an der Kathode, 2. das Auftreten von salpetriger Säure, die den anodischen Niederschlag

[1]) Monatsh. f. Chem. **14**, 536 (1893). — [2]) Angew. Chem. **42**, 96 (1929); vergl. diese Ztschrft. **80**, 448 (1930). — [3]) Angew. Chem. **48**, 259 (1935). — [4]) Angew. Chem. **48**, 261 (1935).

angreift. Um diese Gefahren zu vermeiden, hat S. Wehrli[1]) einen Apparat entwickelt, der gewissermaßen eine einpolige Mikroelektrolyse gestattet. Die zu untersuchende Lösung berührt nur die Anode. So lassen sich beide Fehlerquellen ausschalten. Die Anordnung (Zeichnung mit Maßen im Original) ist folgender Art: Aus passenden Glasröhren ist ein U-förmiges Gefäß mit langen Schenkeln gebildet, an das, ähnlich wie beim Hofmannschen Wasserzersetzungsapparat, noch ein Füllrohr mit Trichter angeschmolzen ist. Der Anodenschenkel ist in seinem unteren Drittel mit einem Glashahn versehen und verzweigt sich weiter oben in zwei Rohre, die wieder am oberen Ende in ein Rohr zusammenlaufen. In dieses obere Ende ist ein Platinhäkchen eingeschmolzen. Dieses Häkchen ist mit einem Stromzuführungsstecker verbunden und trägt während der Elektrolyse die Platinanode (Draht von 1 *mm* Durchmesser mit einer kleinen Öse zum Aufhängen). In den Anodenschenkel taucht noch ein Röhrchen ein, aus dem während der Elektrolyse Kohlendioxyd eingeblasen wird, um den Anolyten zu bewegen. Der Kathodenschenkel ist oben etwas erweitert. Die Kathode aus Platinblech ist nebst einer Stromzuführung in eine kleine Glasglocke eingeschmolzen und kann in die Kathodenflüssigkeit eingetaucht werden, indem man diese Glocke über den Kathodenschenkel stülpt. Die Glocke ist etwas länger als die Kathode. Man kann sie also aufrecht auf den Tisch stellen, ohne die Elektrode selbst zu beschädigen oder zu beschmutzen. Um elektrolysieren zu können, füllt man durch den Fülltrichter zunächst gesättigte Ammoniumnitratlösung ein, so daß der Kathodenschenkel bis zum Beginn der Erweiterung und der Anodenschenkel bis zum Beginn der Verzweigung damit angefüllt sind. Man schließt nun den Glashahn und füllt die Kathodenseite mit Kupfersulfatlösung (gesättigte Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt). In das verzweigte Anodenrohr kommt die zu untersuchende Lösung (etwa 3 *ccm*). Schließlich füllt man mit destilliertem Wasser, bezw. Ammoniumnitratlösung in allen drei Rohren bis zur gleichen Höhe auf. Man kann dann die Elektroden einbringen (die Anode darf nicht ganz in der Flüssigkeit hängen, weil sonst Bleidioxyd auch auf dem eingeschmolzenen Häkchen abgeschieden wird!) und elektrolysieren. 10 γ Blei werden sich noch durch ihre Farbe an der Anode verraten. Nach der Elektrolyse wird die Anode rasch entfernt, getrocknet und gewogen. Die Kathode kann man einfach reinigen, indem man Salpetersäure in die umgekehrte Kathodenglocke gießt und so das abgeschiedene Kupfer auflöst. Die angewendete Ammoniumnitratlösung ist so schwer, daß die Flüssigkeiten während der Elektrolyse nicht durcheinandergewirbelt werden.

Mikroelektrolytische Trennungen. Da man schon eine Reihe von Metallen (z. B. Kupfer, Silber, Cadmium, Quecksilber, Blei, Nickel und Kobalt) mikroelektrolytisch abscheiden kann, liegt die Frage nahe, ob man nicht auch Trennungen auf diese Weise durchführen kann. Um solche Aufgaben zu lösen, schlagen A. J. Lindsey und H. J. S. Sand[2]) vor, die Badspannungen zu überwachen. Wenn man die

[1]) Helv. Chimica Acta **18**, 546 (1935). — [2]) Analyst **60**, 739 (1935).

Anodenfläche groß wählt gegenüber der Oberfläche der Kathode und gleichzeitig geeignete Depolarisatoren zusetzt, ändert sich das Potential an der Anode während der Elektrolyse sehr wenig. Infolgedessen ist es möglich, aus den Änderungen der Badspannung auf den Spannungsverbrauch an der Kathode zu schließen, d. h. auf diese einfache Weise die kathodischen Abscheidungsvorgänge entsprechend zu lenken. Für diese Arbeitsweise läßt sich die Preglsche Kathode benutzen, der Anodendraht muß aber durch eine größere Netzanode ersetzt werden, welche die Kathode umschließt. Zum Einsetzen der beiden Elektroden wird ein gläserner Träger benutzt. Dieser kann an einem passenden Stativ befestigt werden. Er besteht aus einem Glasrohr, durch das man Gase (Wasserstoff, Stickstoff oder Kohlensäure) einleiten und so den Elektrolyten rühren kann. Durch geeignete angeschmolzene Glasstäbchen werden die beiden Elektroden gehalten und gegeneinander isoliert (vergl. Zeichnung im Original). Mit Hilfe dieses Trägers werden die Elektroden in ein weites Reagensglas eingebracht, das in einem geeigneten Becherglas als Wasserbad steht. Als Stromquelle benutzt man zwei Akkumulatoren, die man über einen Widerstand schließt. Die abgegriffenen Teilspannungen werden zum Elektrolysieren benutzt. Im Elektrolysenstromkreis liegt noch ein Ampèremeter, im Nebenschluß zu den Elektroden ein Voltmeter mit hohem Widerstand (50000 Ohm). Ist die geeignete Temperatur erreicht, so wird einfach eine bestimmte Badspannung eingeschaltet und während der Elektrolyse eingehalten. Gegen das Ende der Metallabscheidung sinkt dann die Stromstärke ungefähr auf den zehnten Teil des anfänglichen Betrages. Man leitet noch weiter Strom und Gas zum Rühren ein, während man das heiße Wasserbad gegen ein Gefäß mit kaltem Wasser austauscht. Nachdem der Elektrolyt auf Zimmertemperatur abgekühlt ist, senkt man das Wasserbad und das Elektrolysengefäß (Probierglas), und spült die innere Elektrode sofort gut ab. Diese wird dann schnell vom Träger abgenommen, nacheinander in Wasser, Alkohol und Äther getaucht und über einer Bunsenflamme oder in einem heißen Luftstrom getrocknet. Für diese letztere Art des Trocknens geben die Verfasser eine zweckmäßige Anordnung an. Mit einem Gummigebläse kann man Luft durch ein Chlorcalciumrohr und eine längere Zuleitung in das Trockenrohr einblasen. Das Trockenrohr und die Zuleitung befinden sich in einem geeigneten Wärmebad. In das genügend weite Trockenrohr bringt man die kleine Netzelektrode mit dem Metallniederschlag. Schließlich werden noch genaue Vorschriften über die Wägung gegeben. Um nun den günstigen Einfluß der verschiedenen Depolarisatoren darzutun, haben die Verfasser Lösungen der verschiedenen Reduktionsmittel elektrolysiert und die Anodenpotentiale gemessen. Dabei hat sich herausgestellt, daß die Anodenpotentiale wachsen, wenn man nacheinander Hydrazinsulfat, Hydrazinchlorhydrat, Hydroxylaminchlorhydrat und Hydroxylaminsulfat anwendet. In dieser Reihenfolge nimmt also die depolarisierende Wirkung ab. Außerdem depolarisieren diese Reduktionsmittel alle in der Wärme besser als in der Kälte.

In einer anschließenden Veröffentlichung beschreibt nun A. J. Lindsey[1]) die mikroelektrolytische Bestimmung von Wismut und Blei und ihre Trennung voneinander nach dem eben beschriebenen Verfahren. Um Wismut zu bestimmen, verfährt der Verfasser folgendermaßen: Die Lösung, die nicht mehr als 6 *mg* Wismut enthalten soll, wird mit 1 *ccm* Salpetersäure (D 1,42), 2 Tropfen Hydrazinhydratlösung (50%ig) und Wasser auf 12 *ccm* gebracht. Man elektrolysiert bei 60—70° und einer Badspannung von 0,8 V. Die Stromstärke fällt von 80 mA auf ungefähr 10 mA. Dann spült man das Röhrchen innen ab und geht mit der Spannung noch bis auf 0,9 V hinauf. Nach weiteren 3 Minuten ist die Elektrolyse beendet. Wenn man in der vorher erwähnten Weise getrocknet hat, liegen die Auswagen nur um höchstens 25 γ über dem erwarteten Wert. Die Niederschläge sind dunkelgrau. Blei wird anodisch als Dioxyd bestimmt. Die Bleilösung darf wieder höchstens 6 *mg* Blei enthalten: sie wird mit 2 *ccm* Salpetersäure (D 1,42) angesäuert und auf 12 *ccm* verdünnt. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und mit einer Spannung von 1,0 V (entsprechend 120—200 mA) elektrolysiert. Nach 7 Minuten wäscht man die im Röhrchen hochgespritzte Lösung herunter und kann nach weiteren 3 Minuten die Elektrolyse beenden. Die Auswagen liegen zu hoch; deshalb wurde der empirische Faktor 0,860 dazu benutzt, das gefundene Bleidioxyd auf Blei umzurechnen. Die so ermittelten Werte sind um höchstens 22 γ zu hoch (nach den angegebenen Beleganalysen). Wenn man beide Metalle trennen will, scheidet man Wismut unter den gleichen Bedingungen ab, die eben angegeben worden sind. Die übrigbleibende Lösung spült man in ein 50 *ccm*-Becherglas, macht sie mit 50%iger Natronlauge so stark alkalisch, daß sich das Bleihydroxyd wieder löst, setzt 10—20 *mg* Natriumperoxyd zu und erhitzt, bis kein Sauerstoff mehr entweicht. Dann neutralisiert man mit konz. Salpetersäure und gibt noch einen Überschuß von 4 *ccm* zu. Nachdem man noch das Waschwasser zugefügt hat, soll das Volumen nicht mehr als 30—35 *ccm* betragen. Gerade unter dem Siedepunkt elektrolysiert man mit Badspannungen von 1,2 V oder darüber (Stromstärke etwa 300 mA). Nach 12 Minuten spült man die Becherglaswand nach; nach weiteren 3 Minuten ist alles Blei ausgefällt. Das so erhaltene Dioxyd kann nicht ausgewogen werden; die Übergewichte sind zu groß. Man bringt deshalb beide Elektroden in ein Probierglas, das mit 2 *ccm* konz. Salpetersäure und 12 *ccm* Wasser beschickt ist, und elektrolysiert mit umgekehrter Stromrichtung. Ist die innere Netzelektrode von ihrem Niederschlag befreit, dann schickt man den Strom wieder in der ursprünglichen Richtung durch und schlägt das Blei endgültig auf dem inneren Netz nieder. Die mitgeteilten Ergebnisse sind befriedigend. H. Hölemann.

Bestimmung des Aluminiums. H. B. Knowles[2]) berichtet über die Anwendung von 8-Oxychinolin bei der Bestimmung von Aluminium auch in Gegenwart von Beryllium und Magnesium. Der Verfasser machte

[1]) Analyst **60**, 744 (1935). [2]) Bureau Standards Journ. Research Paper **15**, Nr. 813, 87 (1935).

in Übereinstimmung mit Fr. L. Hahn[1]) die Erfahrung, daß die Bestimmung des Aluminiums durch Titration oder Trocknen des Oxinniederschlages bei 140° zu Werten führt, die beim Vorliegen von mehr als 25 *mg* Aluminium über dem Sollwert liegen. Dies wird durch Mitausfallen des Reagenses bewirkt. Demzufolge führt bei größeren Aluminiummengen nur folgendes Verfahren zu richtigen Werten: Man löst den Aluminiumoxinat-Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure auf, dampft bis zum Entweichen von SO_3 ein, zerstört die organische Substanz zuerst durch 1—2 *ccm* Salpetersäure (D 1,5) und Abrauchen mit etwas 70%iger Überchlorsäure, verdünnt dann mit Wasser und fällt das Aluminium in der üblichen Weise mit Ammoniak. Eine blind durchgeführte gleichartige Bestimmung gibt die Korrektur für eingeschlepptes Aluminium, gelöste Kieselsäure usw. Die Bestimmungsmöglichkeit, die nach R. Berg darin besteht, daß man den mit Oxalsäure überschichteten Aluminiumoxinat-Niederschlag zum Oxyd verglüht, erwähnt H. W. Knowles nicht. Er gibt aber weiterhin eine Vorschrift zur Fällung des Aluminiums in Gegenwart von Beryllium. Dabei wird auf eine genaue Festlegung des Säuregrades der „schwach essigsauren" Lösung der bisherigen Vorschriften Wert gelegt. Die Analyse wird in folgender Weise durchgeführt: Zur Lösung, die in 200 *ccm* nicht mehr als 0,1 *g* Aluminium und 10 *ccm* konz. Salzsäure enthalten soll, fügt man 15 *ccm* einer Lösung von 30 *g* Ammoniumacetat in 75 *ccm* Wasser und 10 Tropfen einer 0,4%igen Lösung von Bromkresolpurpur. Dann setzt man verdünntes Ammoniak (1:1) hinzu, bis die Lösung deutlich purpurfarbig wird. Unter Umrühren läßt man nun aus einer Bürette allmählich eine essigsaure Lösung von 8-Oxychinolin in einem geringen Überschuß hinzufließen. Unter gelegentlichem Umrühren wird die Lösung zum Sieden erhitzt, 1 Minute lang gekocht und nach dem Abkühlen auf etwa 60° durch ein Jenaer Glasfilter G 4 filtriert. Der Niederschlag wird mit 100 *ccm* kaltem Wasser gewaschen und entweder 3 Stunden bei 135° getrocknet, bromometrisch bestimmt oder, wie oben bereits erwähnt, behandelt.

W. Daubner[2]) bestimmt das Aluminium durch Fällung als tertiäres Aluminiumarsenat $AlAsO_4$. Die Fällung der essigsauren Lösung, die Ammoniumchlorid enthält, erfolgt mit Ammoniumarsenat, und zwar muß die Lösung zwischen 0,38 und 0,53% As_2O_5 enthalten, ferner soll die Lösung in bezug auf Ammoniumchlorid und Essigsäure 5%ig sein. Diese genau einzuhaltenden Bedingungen machen die Methode zweifellos etwas unbequem. Der Arsenatniederschlag wird mit 90%igem Alkohol ausgewaschen, dann wird er in n-Salzsäure gelöst. Man reduziert mit schwefliger Säure, verkocht den Überschuß des Reduktionsmittels, versetzt die Lösung mit etwas Weinsäure und titriert das Arsenit in der wie üblich bicarbonatalkalisch gemachten Lösung mit 0,1 n-Jodlösung. 1 *ccm* 0,1 n-Jodlösung entspricht 0,001355 *g* Al. Die Fällung nach J. Valentin[3]) als basisches Aluminiumarsenat ist nach Daubners Angaben nicht zuverlässig.

[1]) Diese Ztschrft. **86**, 153 (1931). — [2]) Angew. Chem. **48**, 589 (1935). — [3]) Diese Zschrft. **54**, 87 (1915).

Die Fällung von Aluminium mit saurem Ammoniumcarbonat beschreibt Toshio Kōzu[1]). In eine n-Ammoniumcarbonatlösung wird so lange Kohlendioxyd eingeleitet, bis sich Bicarbonat abzuscheiden beginnt. Dieses Reagens wird der mit Bromthymolblau versetzten Aluminiumlösung bis zur Blaufärbung zugefügt. Der aus basischem Aluminiumcarbonat bestehende Niederschlag, für den der Verfasser die Formel $4\,Al(OH)CO_3 \cdot 6\,Al(OH)_3 \cdot 9\,H_2O$ angibt (die aber keiner wirklichen Verbindung entsprechen dürfte), wird mit 60° warmem Wasser gut ausgewaschen und bei 1100° geglüht.

M. K. Bachmutowa[2]) bestimmt den Gehalt von Aluminiumlösungen in an sich bekannter Weise dadurch, daß er zuerst die freie Säure und das Aluminiumhydroxyd mit einem Überschuß an Natronlauge neutralisiert, bezw. ausfällt und den Überschuß zurücktitriert, und dann die freie Säure, nach Zusatz von Natriumoxalat, mit Natronlauge unter Anwendung eines Indikators aus Kaliumferrocyanid, Ferrisalz und Kaliumoxalat bestimmt. Weitere Einzelheiten sind aus dem Referat, das zur Verfügung steht, nicht klar zu ersehen.

Die Frage der analytischen Bestimmung des Oxydgehaltes in Aluminiumlegierungen behandeln J. A. Kljatschko und J. J. Gurewitsch[3]). Sie ziehen eine alkalische Lösung der Probe einer Behandlung mit Säure vor, da die Löslichkeit des Oxyds in Lauge geringer ist. Außerdem wirkt Glühen der Löslichkeit des Oxyds entgegen. Zweckmäßig erscheint ihnen der Ersatz der wäßrigen Lösungsmittel durch nichtwäßrige.

Bei der Bestimmung des Siliciums in Aluminiumlegierungen löst H. Shehyn[4]) 0,5 *g* der Aluminiumlegierung, die 10—20% Si enthält, in einem Kupferbecher in 1 *g* Natriumperoxyd und 2 *ccm* Wasser. Nach dem Verdünnen und längeren Kochen wird mit Überchlorsäure abgeraucht und weiter in der üblichen Weise verfahren.

Die Farbreaktion zwischen Aluminium und Eriochromcyanin wurde zuerst von E. Eegriwe[5]) zum Nachweis von Aluminium benutzt und später von F. Alten, H. Weiland und E. Knippenberg[6]) zur colorimetrischen Bestimmung kleinster Aluminiummengen benutzt. Da die in dieser Arbeit empfohlene Ausfällung der Phosphorsäure als Lithiumphosphat durch Adsorption von Aluminium an den schleimigen Lithiumphosphatniederschlag erhebliche Fehler verursachen kann, benutzt F. Alten zusammen mit B. Wandrowski und E. Hille[7]) in einer neuen Arbeit über diesen Gegenstand die Tatsache, daß alles Aluminium von einem in der Lösung erzeugten Ammoniumuranatniederschlag mit ausgefällt wird, dazu, das Aluminium von der Hauptmenge des störenden Calciums und Magnesiums zu befreien. Sie geben folgende Vorschrift:

[1]) Memoires of the College of Science Kyoto Imp. Univ. A **17**, 17 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1065 (1935). — [2]) Leichtmetalle (russ.) **3**, 37 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 560 (1935). — [3]) Leichtmetalle (russ.) **3**, 24 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 560 (1935). — [4]) Naturaliste Canad. **62**, ([3] 6) 13 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3317 (1935). — [5]) Diese Ztschrft. **76**, 438 (1929). — [6]) Diese Ztschrft. **96**, 91 (1934). — [7]) Angew. Chem. **48**, 273 (1935).

Von der zu untersuchenden Substanz ist so viel zu nehmen, daß die Probe 10—100 γ Aluminium enthält. Organische Substanz wird aus der vorher mit Schwefelsäure abgerauchten Probe durch Glühen entfernt. Der Glührückstand wird in 20%iger Salpetersäure gelöst, bei Gegenwart von Kieselsäure jedoch mit Kaliumnatriumcarbonat geschmolzen. Die Phosphorsäure wird mit Ammonmolybdatlösung in möglichst grobkrystalliner Form abgeschieden. Da das Phosphorammonmolybdat noch etwas löslich ist, setzt man zu den Blind- und Standardproben 2 *ccm* einer 0,1%igen KH_2PO_4-Lösung hinzu. Das Filtrat des Phosphorammonmolybdatniederschlages versetzt man mit 2 *ccm* 5%iger Lösung von Uranylacetat in 5%iger Essigsäure und 2 Tropfen Bromthymolblaulösung, gibt unter ständigem Umrühren verdünntes Ammoniak bis zum Umschlag des Indikators zu und zentrifugiert den Niederschlag nach 2stündigem Stehen ab. Die überstehende klare Lösung wird fortgegossen, der Niederschlag in 10 *ccm* n-Natriumcarbonatlösung gelöst und diese Lösung in einen 100 *ccm*-Meßkolben, der 10 *ccm* 5%ige Salzsäure enthält, übergespült. Ein geringer brauner Rückstand von Eisen und Manganhydroxyd wird mit übergespült, da geringe Fe- und Mn-Mengen nicht schaden, ein größerer Niederschlag wird abfiltriert, in Salzsäure gelöst und mit 2 n-Natronlauge wieder gefällt; das Zentrifugat wird zur Aluminiumlösung zugegeben. Den Meßkolben, der die Versuchslösung enthält, schüttelt man kräftig, damit die Kohlensäure so weit wie möglich entweicht, gibt 15 *ccm* 0,1%ige Eriochromcyaninlösung hinzu und neutralisiert mit 2 n-Natronlauge, so daß die orangerote Lösung dunkelviolett wird. Den entstehenden Niederschlag (MoO_3 usw.) löst man in etwa 10 Tropfen 5%iger Salzsäure fast völlig auf, fügt 20 *ccm* Puffergemisch [bereitet durch Lösen von 154 *g* Ammonacetat, 109 *g* Natriumacetat (mit 3 Mol. Krystallwasser) und 6 *g* Eisessig zu 1 Liter] hinzu und füllt mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf. In dieser Lösung vom p_H-Wert 6 erreicht die Farbtiefe nach 1 Stunde ihr Maximum, so daß man nach Ablauf dieser Zeit die Messung im Colorimeter unter Verwendung eines gelbgrünen Filters vornehmen kann. Dabei sollen die Küvetten so gewählt werden, daß Durchlässigkeitswerte von 50—70% bei Filter S 53 des Stufenphotometers an der Meßtrommel abgelesen werden. Die Messungen müssen innerhalb von 3 Stunden nach dem Mischen beendet sein. C. Mahr.

Zur Bestimmung des Aluminiums durch Fällung mit o-Oxychinolin und Rücktitration des überschüssigen Fällungsmittels haben S. S. Schukowskaja und S. T. Baljuk[1]) ein vereinfachtes Verfahren für Massenbestimmungen in Fabrikslaboratorien ausgearbeitet, da das von Fr. L. Hahn[2]) ausgearbeitete für diesen Zweck zu umständlich ist. Zur Ausführung benötigt man 1. 50%ige Natronlauge, 2. alkoholische Lauge zum Auswaschen, hergestellt durch Verdünnen von 2 *ccm* der 50%igen Lauge mit 100 *ccm* Alkohol, 3. eine Lösung zum Auswaschen der Hydroxyde von Eisen und Titan, bestehend aus einer Lösung von 30 *g* Kochsalz im Liter, die 10 *ccm* 50%iger Lauge enthält, 4. Salzsäure (D 1,19),

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) 4, 397 (1935). — [2]) Diese Ztschrft. 86, 153 (1931).

5. eine gestellte Oxinlösung, erhalten durch Auflösen von 10 *g* o-Oxychinolin in 10—11 *ccm* Salzsäure (D 1,19), Auffüllen zum Liter und Filtrieren. (Zur Titerstellung verdünnt man 10 *ccm* der Oxinlösung mit Wasser auf 200 *ccm*, gibt 20 *ccm* Salzsäure (D 1,19) hinzu und titriert gegen Indigokarmin mit 0,2 n-Bromat-Bromidlösung. Die Anzahl der verbrauchten *ccm* der Bromat-Bromidlösung, durch 10 geteilt, ergibt den Faktor der Oxinlösung.) 6. Natriumacetat, 7. 0,2 n-Bromat-Bromidlösung, enthaltend 5,6 *g* Kaliumbromat und 20 *g* Kaliumbromid im Liter. [Zur Einstellung verdünnt man 10 *ccm* der Lösung mit Wasser, setzt 10 *ccm* Salzsäure (D 1,19) und 15 *ccm* 10%ige Kaliumjodidlösung zu und titriert nach 3 Minuten mit 0,2 n-Thiosulfatlösung. Die verbrauchten *ccm*-Thiosulfatlösung, dividiert durch 10, ergeben den Faktor.] 8. eine 10%ige Kaliumjodidlösung, 9. 0,2 n-Thiosulfatlösung, enthaltend 25 *g* Natriumthiosulfat im Liter, 10. eine 1%ige wäßrige Lösung von Indigokarmin und 11. eine 0,5%ige Stärkelösung.

In einem Silber- oder Nickeltiegel befreit man 4—5 *ccm* 50%iger Lauge vorsichtig vom Wasser und gibt 0,1 *g* Ton, Schamotte oder Bauxit hinzu. Man durchfeuchtet alles mit der alkoholischen Lauge und entfernt den Alkohol durch vorsichtiges Erwärmen; hierauf schmelzt man die Masse zusammen, wobei man den Tiegel auf 500—550°, d. h. bis zur dunklen Rotglut des Bodens erhitzt. Nach etwa 5 Minuten ist der Schmelzprozeß beendet. Man kühlt ab, behandelt die Schmelze mit heißem Wasser, filtriert und wäscht den Rückstand 7—8mal mit heißer 3%iger Chlornatriumlösung, die 0,5% NaOH enthält. Dann macht man das Filtrat mit Salzsäure sauer gegen Kongorot und gibt noch 1—2 Tropfen Säure zu, verdünnt das abgekühlte Filtrat auf 150—200 *ccm* und setzt eine abgemessene Menge der Oxinlösung (bei Tonen und Schamotten bis 23 *ccm*, bei Bauxit bis 35 *ccm*) sowie 3—4 *g* Natriumacetat zu. Man läßt 5 Minuten kalt stehen, verschließt den Kolben durch Auflegen eines Uhrglases oder Stopfens und erwärmt 20—25 Minuten auf dem Wasser- oder Sandbad auf 65—70°. Dann kühlt man wieder ab, bringt auf Volumen und filtriert nach Verwerfen der ersten 5—10 *ccm* des Filtrats in einen Meßkolben von 100 *ccm*. Dessen Inhalt gießt man in einen Erlenmeyerkolben von 250 *ccm*, gibt so viel Salzsäure zu, daß die Lösung einen Überschuß von 10 *ccm* Salzsäure (D 1,19) enthält, und titriert mit der Bromat-Bromidlösung gegen Indigokarmin bis zum Umschlag nach Gelb. Nach Zugabe der Kaliumjodidlösung titriert man darauf mit der 0,2 n-Thiosulfatlösung gegen Stärke das freie Jod zurück.

Aus den vielen angestellten Versuchen, die teilweise in Tabellen zusammengestellt sind, ergibt sich, daß der Unterschied zwischen der Aluminiumbestimmung aus dem Niederschlag und der aus der Resttitration bei 200 Proben im Mittel 0,25% Al_2O_3 betrug, so daß die Methode für technische Analysen eine genügende Genauigkeit besitzt.

W. Dehio.

Zur Bestimmung kleiner Mengen von Bromiden und Jodiden in Gegenwart von viel Chloriden veröffentlicht S. K. Tschirkow[1]) eine

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 402 (1935).

potentiometrische Methode, die auf der Oxydation der Brom- und Jod-Ionen durch Chlor beruht, entsprechend den Gleichungen:

$$2\,J' + Cl_2 = 2\,Cl' + J_2 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

$$2\,Br' + Cl_2 = 2\,Cl' + Br_2, \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

Nach der Formel von Nernst:

$$\varepsilon = \varepsilon_0' + 0{,}029\,\frac{C_{Halogen}}{C^2_{Halogen\text{-}Ion}} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

ist das Potential ε_0 des gegebenen Halogens, so weit es in der Lösung bei einer Konzentration seiner Ionen bei einer Äquivalenz im Liter vorhanden war, bei Zimmertemperatur für das System $J_2 - 2\,J' = +0{,}54$; für $Br_2 - 2\,Br' = +1{,}08$ und für $Cl_2 - 2\,Cl' = +1{,}36$.

Die Oxydation der Jod-Ionen durch Chlor muß folglich so lange vor sich gehen, als noch solche in der Lösung vorhanden sind, wonach dann die Oxydation der Brom-Ionen beginnt (Gleichung 2), deren Potential doppelt so groß ist, wie das der Jod-Ionen und sich durch einen

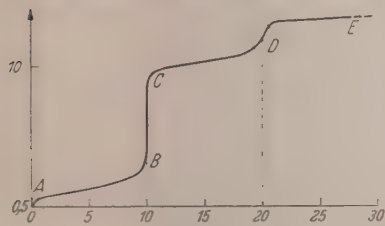


Abb. 10.

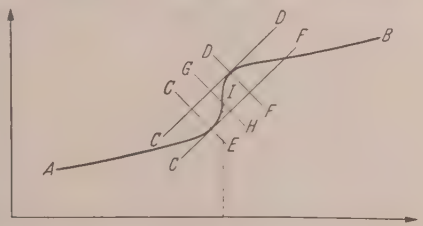


Abb. 11.

Sprung ausdrückt. Das theoretische, nach der Nernstschen Formel (3) berechnete Diagramm (Abb. 10) zeigt in seiner Linie ABCDE deutlich den Sprung an. Bei der Titration von kleinen Brommengen mit einer schwachen Hypochloritlösung erhält man aber keinen scharfen Übergang von der Bromlinie zur Chlorlinie. Doch läßt sich der Sprung leicht feststellen, wenn man verfährt, wie Abb. 11 zeigt. Man sieht, daß die Linien AI und IB der Linie AIB sich wie Bild und Spiegelbild verhalten. Zieht man nun zu dieser Linie zwei einander parallele Tangenten CF und CD und senkrecht zu diesen die Geraden CE und DF und in ihrer Mitte die Linie GH, so ist der Punkt I derjenige, welcher die vollständige Oxydation der Brom-Ionen anzeigt.

Die Bestimmung des Äquivalenzpunktes bei der Titration der Jodide bietet keinerlei Schwierigkeiten, da der Potentialunterschied groß genug ist: $1{,}08 - 0{,}54 = 0{,}54$.

Obwohl die Titration der Bromide und Jodide zusammen gut verläuft, so ist doch die zur Oxydation der Bromide verbrauchte Hypochloritmenge in diesem Fall nicht der in der Lösung vorhandenen Menge Brom äquivalent, was auf das Eintreten von Nebenreaktionen zurückzuführen ist. Man verfährt daher in solchem Fall so, daß man zuerst in einem Teil der Lösung die Jodide bestimmt, dann einem äquivalenten Teil der Lösung eine halb so große Menge Hypochloritlösung als für

die Titration der Jodide benötigt wurde, zusetzt, die Lösung bis zur Entfernung des Jods erhitzt oder das Jod mit Chloroform auszieht und in der auf 50—60° erwärmten Lösung das Brom titriert.

Die Widerstandsmessung führt man am besten nach der bekannten Kompensationsmethode von **Poggendorff** aus.

Bei Aufstellung des Diagramms ist es nicht erforderlich, die Resultate in ε auszurechnen, denn man kann auch auf die Ordinatenachse die Teilung des Meßdrahtes (Stellung des Zeigers) im Augenblick der Kompensierung eintragen.

Zur Herstellung der Hypochloritlösung versetzt man frisch bereitetes Chlorwasser bis zur Entfärbung mit 10%iger Kali- oder Natronlauge, gibt noch je Liter 50 *ccm* Lauge zu und verdünnt dann die Lösung bis zur gewünschten Konzentration. Die ungefähre Stärke der Lösung läßt sich annähernd ermitteln, indem man eine Standardlösung von KBr oder NaBr mit 10%iger Schwefelsäure ansäuert und sie mit der Hypochloritlösung bis zur Entfärbung versetzt. Um KCl oder NaCl von Jodiden und Bromiden zu befreien, leitet man Chlorgas in die gesättigten Lösungen der Halogenide, die man dann nachher erwärmt.

Was die Titration anbelangt, so soll die zu titrierende Lösung nicht mehr als 0,02—0,025% Br oder 0,1%J enthalten. Einen abgemessenen Teil der Lösung säuert man mit Schwefelsäure so stark an, daß die Reaktion nach Beendigung der Titration noch deutlich sauer ist (etwa 1 *ccm* 10%ige Schwefelsäure auf 10 *ccm* der Lösung). Dann sättigt man die Lösung mit festem Natrium- oder Kaliumchlorid und gibt zur gesättigten Lösung noch einen Überschuß des Chlorids zu. Die vorbereitete Lösung verbindet man mittels eines Agar-Agarhebers mit dem Element der gesättigten Kalomelelektrode, taucht die Platinelektrode in die Lösung und titriert mit der Hypochloritlösung, indem man bei jedem Zusatz derselben gut durchrührt. Bei einem 500 *mm*-Meßdraht beginnt man bei der Titration von Bromiden mit der Aufzeichnung der zugegebenen Menge Hypochloritlösung und der Ablesung auf dem Meßdraht, wenn im Augenblick der Kompensierung die Ablesung am Widerstand 230—235 *mm* beträgt. Von da ab notiert man nach jeder Hypochloritzugabe und nach gründlicher Durchmischung den genauen Zeitpunkt der Kompensierung und beendet die Titration, wenn die Ablesung am Widerstand 260—264 *mm* anzeigt. Die Resultate notiert man durch Punkte auf einem Millimeterpapier und bezeichnet auf der Ordinatenachse die Teilung und auf der Abszissenachse die verbrauchten *ccm* Hypochloritlösung. Die Punkte verbindet man mit einer Linie und stellt den Äquivalenzpunkt wie oben fest. Die Titration der Jodide beginnt man bei 145—150 *mm* und beendet sie, wenn der Zeiger auf 230 bis 260 *mm* gestiegen ist. W. Dehio.

Eine Methode zur Bestimmung des Sulfid-Schwefels in Antimonerzen und Mineralien haben J. A. Tschernichow und T. A. Uspenskaja[1]) ausgearbeitet. Die Methode beruht darauf, daß durch Behandlung der

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 387 (1935).

Substanz mit Lauge und Aluminiumpulver oder Aluminiumfolie das Antimontrisulfid in S'' und freies Metall gespalten wird entsprechend der Gleichung:

$$Sb_2S_3 - 12\,(OH)' + 2\,Al \longrightarrow 3\,S'' - 2\,(AlO_3)''' - 2\,Sb - 6H_2O.$$

Der Schwefel wird dann jodometrisch bestimmt.

Zur Ausführung werden Einwagen von 0,2 *g* (bei reinem Antimonerz) bis 2 *g* (bei sulfidarmen Erzen) verwendet, die etwa 30—40 *mg* Sulfid-Schwefel enthalten sollen. Die Einwage kocht man 20—25 Minuten in einer Porzellanschale oder einem gegen Lauge beständigen Glasgefäß mit 20 *ccm* 2 n-Kali- oder Natronlauge und filtriert an der Saugpumpe durch einen kleinen Büchnertrichter vom Rückstand ab. Man wäscht den Rückstand durch Dekantieren mit 0,5 n-Lauge aus und verwirft ihn dann. Das Filtrat, welches neben Antimon das Sulfid enthält, reduziert man durch Erwärmen mit Aluminiumpulver oder -folie, läßt das metallische Antimon sich absetzen und dekantiert wieder durch einen kleinen Büchnertrichter. Den metallischen Rückstand wäscht man mit heißer 0,5 n-Lauge, bis die ablaufende Lauge mit Bleiacetat keine Sulfidreaktion mehr gibt. Dazu gibt man einige Tropfen Bleiacetatlösung auf eine Porzellanplatte und tüpfelt die Lauge dazu. Sollte die zu verwendende Lauge Chlor enthalten, was bei elektrolytisch hergestellten Laugen der Fall ist, so ist ist vorher mit etwas Aluminiumpulver zu behandeln. Nach beendetem Auswaschen vereinigt man die Laugenlösung mit der zum Auswaschen verwendeten Lauge (der Gehalt an Gesamtalkali soll wenigstens annähernd bekannt sein), kühlt ab und gießt die Lösung in 20—30 *ccm* 0,1 n-Jodlösung, die man mit Wasser auf 200 *ccm* verdünnt und mit Salzsäure so weit angesäuert hat, daß nach Zugabe der Laugen noch etwa 1—2 Vol.-% Salzsäure über den Neutralisationspunkt hinaus vorhanden sind. Das Gesamtvolumen der Lösung soll etwa 300—400 *ccm* betragen. Den Überschuß an Jod titriert man mit 0,1 n-Thiosulfatlösung gegen Stärke zurück; man berechnet nun aus dem Jodverbrauch den Gehalt an Sulfidschwefel. 1 *ccm* 0,1 n-Jodlösung entspricht = 0,0016 *g* Schwefel.

Die schnell und leicht auszuführende Methode eignet sich besonders für sulfidarme Erze und ist an verschiedenen künstlich hergestellten Mischungen praktisch und mit gutem Erfolg ausgeführt worden.

W. Dehio.

Um die Schwefelbestimmung in sulfidhaltigen Kupfererzen und Pyriten zu beschleunigen, schlagen L. M. Jolson und E. J. Djaditschewa[1]) vor, die Fällung des Schwefels ohne vorherige Entfernung des Eisens vorzunehmen[2]).

Sie kehren damit zu dem ursprünglich von G. Lunge angegebenen

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 451 (1935). — [2]) Hinsichtlich des Einflusses von Eisenchlorid in der mit Bariumchlorid zu fällenden Lösung auf die Ergebnisse der Schwefelbestimmung vergl. die Auseinandersetzung über diesen Punkt zwischen R. Fresenius und G. Lunge, diese Ztschrft. **19**, 53 und 419 (1880). Die Redaktion.

Verfahren zurück, wie es vor mehr als einem halben Jahrhundert ausgeführt wurde. Für die Leser unserer Zeitschrift ist die Veröffentlichung ohne Interesse. W. Dehio.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffs in kohligen Kiesen, insbesondere in Schwefelkiesen haben W. Opotzki, W. Nasarenko und A. Tjulpina[1]) die Methoden von J. Heslinga[2]), von R. Kuhn und F. L'Orsa[3]) sowie die von E. Berl und H. Burkhardt[4]) und die maßanalytische nach J. Lindner[5]) nachgeprüft. Die Methode von Heslinga gab wohl recht gute und untereinander übereinstimmende Resultate, doch erfordert sie zuviel Zeit und die Apparatur ist sehr zerbrechlich. Die Methode von Kuhn und L'Orsa gab niedrigere Werte als die von Heslinga. Die besten Werte wurden nach der gasvolumetrischen Methode, unter Verwendung von Bleichromat, wie Berl und Burkhardt es anwenden, erzielt; da die Bestimmung des Wasserstoffs bei Kiesen wegfällt, so konnte die Apparatur vereinfacht werden. Sie besteht nach den Vorschlägen der Verfasser aus einem an einem Ende zugeschmolzenen Verbrennungsrohr, an das ein unten und oben verengtes Glasrohr im rechten Winkel angebracht wird. Das Glasrohr ist mit dem Azotometer (an dessen Stelle man auch eine Bürette nehmen kann) verbunden und dieses durch einen Gummischlauch mit dem Ausgleichgefäß. In das Azotometer gibt man eine gesättigte, mit Salzsäure gegen Methylorange sauer gemachte Kochsalzlösung. Von der fein zerriebenen Probe mischt man 0.2—0.3 *g* mit 10—12 *g* gepulvertem Bleichromat und bringt alles in das Verbrennungsrohr. Man schüttet auf diese Mischung noch die gleiche Menge Bleichromat und verbindet das Rohr mit der Apparatur. Man schiebt über das Rohr eine Hülse aus einem Kupfer- oder Eisendrahtnetz, die so weit reichen soll, daß noch ein Teil des Bleichromats außerhalb der Hülse bleibt, und legt das Rohr auf ein sattelartig gebogenes Asbestnetz, welches ebenso breit ist wie die Drahthülse lang. Dann erhitzt man das Rohr mit einem Bunsenbrenner 20 Minuten lang bis zur Rotglut. Nach Beendigung der Verbrennung läßt man 40—45 Minuten erkalten und liest die Vergrößerung des Gasvolumens ab. Man verfährt dann in der üblichen Weise weiter. W. Dehio.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffs in Weicheisen mit Hilfe des Ströhleinschen Apparates[6]) gibt W. A. Alexandrow[7]) verschiedene Hinweise, die wohl bekannt sein dürften. W. Dehio.

Zur Bestimmung des Stickstoffs im Stahl haben G. J. Weinberg und S. Proschutinsky[8]) eine ausführliche Arbeit veröffentlicht. Sie besprechen die Methoden zur Stickstoffbestimmung, bei denen der Stahl gelöst wird. Die Methode von N. Tschischewski[9]) ist der Methode

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 408 (1935). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **65**, 336 (1924/25). — [3]) Ztschrft. f. angew. Chem. **44**, 847 (1931); vergl. diese Ztschrft. **97**, 130 (1934). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **69**, 403 (1926). — [5]) Diese Ztschrft. **66**, 305 (1925). — [6]) Vergl. diese Ztschrft. **59**, 363 (1920). — [7]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 453 (1935). — [8]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 390 (1935). — [9]) Vergl. diese Ztschrft. **47**, 768 (1908).

von A. H. Allen[1]) nachgebildet. Blindversuche ergaben bei Anwendung von Kalilauge 0,0025 *g* Stickstoff und bei Verwendung von Natronlauge 0,00028—0,00058 *g* Stickstoff.

Nach der Methode des Laboratoriums der Friedrich Krupp-Werke wird der Stahl in Salzsäure gelöst; gleichzeitig stellt man aus Lauge, Wasser und 10%iger Ferrosulfatlösung eine Mischung her, von der man einen Teil abdestilliert. Man gibt dann die Lösung des Stahls zu der im Destillationskolben verbliebenen Mischung und destilliert direkt in das Titrationsgefäß 200 *ccm* ab. Das Destillat titriert man nach Zugabe von Jodeosin mit 0,01 n-Schwefelsäure bis zur Entfärbung. Blindversuche ergaben dabei 0,00064 *g* Stickstoff. Beide Methoden ergaben bei den Versuchen erhöhte Werte.

Als dritte Methode wurde die des Bureau of Standards[2]) in Washington nachgeprüft, nach der der Stahl auch in Salzsäure gelöst, die Lösung in eine besonders vorbereitete Laugenlösung gegeben und dann ebenfalls in vorgelegte Schwefelsäure abdestilliert wird. Das Destillat wird mit 0,01 n-Lauge gegen alizarinsulfosaures Natrium (ein Tropfen einer 1%igen Lösung) titriert.

Schließlich wurde noch eine colorimetrische Methode unter Verwendung von Neßlerschem Reagens herangezogen, die aber wesentlich niedrigere Werte ergab, eine Tatsache, die von anderer Seite schon vor langer Zeit festgestellt worden ist.

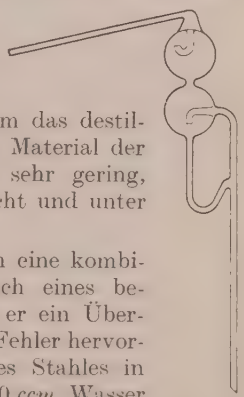


Abb. 12.

Auf Grund dieser Versuche wurden dann noch von dem Verfasser die einzelnen Faktoren nachgeprüft, die einen Einfluß auf die Analysenresultate ausüben können. Dabei kamen vor allem das destillierte Wasser, die einzelnen Reagenzien und das Material der Apparatur in Betracht. Ihr Einfluß ist aber sehr gering, wenn man die Destillation mit der nötigen Vorsicht und unter stets gleichen Bedingungen ausführt.

Weinberg und Proschutinsky geben dann eine kombinierte Methode an, bei deren Ausführung sie sich eines besonderen Dephlegmators (Abb. 12) bedienen, da er ein Überspritzen von Lauge, welches natürlich die größten Fehler hervorrufen würde, unmöglich macht. Man löst 5 *g* des Stahles in 35 *ccm* Salzsäure (D 1,19) unter Zugabe von 20 *ccm* Wasser zuerst kalt und später unter Erwärmen. In den Destillationskolben gibt man 50 *ccm* 50%ige Natronlauge, 250 *ccm* destilliertes Wasser, 20 *ccm* einer 10%igen Ferrosulfatlösung sowie 10 *g* Natronkalk und noch 100 *ccm* Wasser. Der Natronkalk dient zur Verhinderung des Stoßens bei der Destillation. In die Vorlage gibt man 8 *ccm* Wasser und 20 *ccm* 0,01 n-Schwefelsäure. Dann gießt man die Lösung des Stahles in den Destillationkolben und destilliert 150 *ccm* in die Vorlage, gibt zum Destillat einige Tropfen einer 0,5%igen Lösung von alizarinsulfo-

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **21**, 143 (1882). — [2]) L. Jordan und F. E. Swindells, Bureau of Standards Scient. Paper Nr. 457 (1922).

saurem Natrium und titriert mit 0,01 n-Lauge. Nebenbei ist ein Blindversuch mit den gleichen Mengen der Reagenzien auszuführen. Nach dieser Methode wurden die mit der Washingtoner Methode am besten übereinstimmenden Resultate erhalten.

Sollte sich der Stahl in der Salzsäure nicht vollständig lösen, so filtriert man vom Ungelösten ab, schmelzt letzteres in bekannter Weise mit Kaliumbisulfat unter Zugabe von Schwefelsäure, laugt die Schmelze mit Wasser aus, gibt die Lösung zum Filtrat und behandelt dieses in der oben beschriebenen Weise weiter. W. Dehio.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker. W. Dehio.

Untersuchung von Fetten, Ölen und ölhaltigen Produkten. Eine titrimetrische Jodzahlbestimmung durch Bromaddition empfiehlt E. Rossmann[1]). Die Methode ist wesentlich billiger, allerdings auch umständlicher als die üblichen Jodzahlbestimmungen. Das Verfahren wird so durchgeführt, daß man zunächst die für die Einzelbestimmung notwendige Brommenge (200—500 *mg*) in Glaskölbchen einschmelzt. Man wägt dann in einen 300 *ccm* fassenden Kolben, auf dessen Hals ein Hahntrichtergefäß mit Schliff aufgesetzt ist, 0,1—0,4 *g* der Substanz genau ab, läßt dazu das zugeschmolzene Bromkölbchen gleiten, setzt den Einlaßtrichter auf und evakuiert an der Saugpumpe. Man schließt jetzt den Hahn, verteilt durch Umschwenken die Substanz an der Glaswand und zerbricht schließlich durch kurzen Ruck das Bromkölbchen. Während der Bromeinwirkung stellt man ins Dunkle. Der Bromüberschuß soll 200%, die Einwirkungsdauer 15 Minuten betragen. Man läßt nun durch den Trichter 10 *ccm* einer 50%igen KBr-Lösung einlaufen. Bei wasserunlöslichen Substanzen läßt man dann 5 *ccm* Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform zufließen, bezw. einsaugen, um die bromierte Substanz zu lösen, und titriert dann mit einer 0,1 n-Lösung von arseniger Säure das Brom zurück, indem man bis fast zum Schluß die Arsenlösung infolge des noch vorhandenen Unterdruckes durch den Trichter einsaugen läßt, spült Wasser nach und titriert schließlich nach dem Lufteinlassen bei offenem Kolben zu Ende. Als Indikator kann man Indigocarmin-Styphninsäurelösung (4 *g* Indigocarmin + 2 *g* Styphninsäure gelöst zum *l*) zusetzen. Man titriert bis zum Umschlag in Grünblau. Man kann arsenige Säure im Überschuß verwenden und mit 0,1 n-Bromlösung (Br in KBr-Lösung) zurücktitrieren. Man kann auch in der üblichen Weise jodometrisch arbeiten, indem man anfänglich nicht KBr- sondern KJ-Lösung zusetzt und mit Thiosulfat zurücktitriert.

---

[1]) Angew. Chem. **48**, 223 (1935).

Die Jodzahl berechnet sich nach der Formel:

$$\text{J.-Z.} = \frac{12{,}69 \cdot 100 \cdot \left(\frac{a \cdot 10}{79{,}92} - b\right)}{c}.$$

Die Anzahl der ungesättigten Bindungen errechnet sich nach der Gleichung:

$$\text{Anzahl Doppelbindungen} = \frac{\left(\frac{a \cdot 10}{79{,}92} - b\right) \cdot M}{2 \cdot 10 \cdot c}.$$

In den Gleichungen ist a das vorgelegte Brom in *mg*, b das zurücktitrierte Brom in *ccm* 0,1 n-Lösung, c die Einwage in *mg*, M das Molekulargewicht.

Eine vereinfachte Kühlvorrichtung für die Bestimmung von Verseifungszahlen hat W. Heyne[1]) konstruiert. Sie besteht aus einem Reagensglas mit doppelt durchbohrtem Stopfen, in das ein Wassereinleitungsrohr bis fast zum Boden reicht und das in der zweiten Bohrung ein Ablaufrohr trägt. Man senkt den in ein Stativ geklemmten Innenkühler in den Hals des Verseifungkolbens. Der Hauptvorteil des Kühlers liegt in der Vermeidung von Korken.

Über die Untersuchungsmethoden zur Prüfung von Winter- und Sommer-Baumwollsamenöl berichtet H. Schmidt-Hebbel[2]). Zur Unterscheidung von Winter- und Sommeröl stehen drei Methoden zur Verfügung: 1. die Trübungstemperatur und die Trübungszahl d. i. die Zeit, die das Öl bei einer bestimmten Temperatur (0°) bis zum Auftreten der ersten Trübung braucht, 2. die Bestimmung der Jodzahl und des Schmelzpunktes der isolierten Fettsäuren und 3. die quantitative Bestimmung der festen Fettsäuren. Für Winter- und Sommeröle ergaben sich nach diesen Methoden folgende Werte:

	Trübungszeit bei 0°	Trübungstemperatur	Jodzahl des neutralen Fettes	Jodzahl der Fettsäuren
Nordamerikanisches Sommeröl	$^3/_4$ Std. (Erstarrung)	— 3,5°	99,06	—
Nordamerikanisches Winteröl	$4^1/_2$ Std.	— 4,5°	113,0	—
Chilenisches Sommeröl	—	—	a) 99,5 b) 101,5	a) 77,0 b) 75,4
Chilenisches Winteröl	—	—	a) 105,1 b) 106,2	a) 90,8 b) 91,9

Der Schmelzpunkt für nordamerikanisches Sommeröl betrug 36,6°, für Winteröl 29,0°. Der Gehalt an festen Fettsäuren betrug im Mittel bei nordamerikanischem Sommeröl 23% bei Winteröl 13%. Zu letzteren

[1]) Chem. Ztg. 59, 327 (1935). — [2]) Pharm. Zentralhalle 75, 573 (1934).

Werten wurde die Bleisalzäthermethode von S. Felser[1]) und die Ammoniumsalzmethode von M. David[2]) verwendet, die im übrigen nicht ganz übereinstimmten.

S. Juschkewitsch[3]) hat die Methoden von J. J. N. Wijs[4]), von B. M. Margosches[5]) und C. Stiepel[6]) zur Bestimmung der Jodzahlen in fetthaltigen Substanzen mit den Methoden von v. Hübl[7]) und J. Hanuš[8]) verglichen. Die Jodzahlen nach Margosches[5]) stimmten gut mit den Jodzahlen von v. Hübl und Hanuš überein, während die Wijs-Methode höhere Werte liefert. Hinreichende Genauigkeit zeigt die calorimetrische Methode von Stiepel.

N. N. Godbole und Sadgopal[9]) haben die Rhodanzahl zur Bestimmung des Prozentgehaltes von Ölsäure und Linolsäure nach H. P. Kaufmann[10]) in indischen Fetten und Ölen, die frei von Linolensäure sind, herangezogen. Folgende Jod- und Rhodanzahlen wurden ermittelt:

	Jodzahl	Rhodanzahl		Jodzahl	Rhodanzahl
Mandelöl	96,0	83,5	Chaulmoograöl .	90,1	86,5
Aprikosenkernöl.	104,2	66,75	Cocosfett	10,8	10,9
Erdnußöl	97,2	74,0	Baumwollsaatöl .	105,2	64,9
Ricinusöl	85,2	87,75	Mahubafett	62,5	48,6
Kuhbutterfett . .	40.2	35,5	Margosaöl	64,2	62,6
Büffelbutterfett .	41,8	37,8	Rindertalg	39,4	34,9
			Hammeltalg . . .	41,5	35,0

D. Nikitin[11]) hat die Methoden zur Bestimmung der gesättigten Bestandteile der Fette und Öle einer vergleichenden Untersuchung unterworfen. Keine der geprüften Methoden kann Anspruch auf Allgemeingültigkeit erheben. Bei linolensäurefreien Fetten ist die Kaufmann-Methode[10]) geeignet. Die Bertram-Methode[12]) liefert gute Werte bei Ölen, die keine hochmolekularen ungesättigten Säuren und keine cyclischen Säuren enthalten. Nach E. Twitchell[13]) erhält man niedrigere Werte als nach S. H. Bertram und nach H. P. Kaufmann. Weniger zuverlässig als die Twitchell-Methode ist das Verfahren von

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. **38**, 241 (1919); vergl. auch diese Ztschrft. **88**, 379 (1932). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **95**, 217 (1933). — [3]) Arb. allruss. zentr. wiss. Fett-Forsch.-Inst. (russ.) Nr. 2, 9 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3218 (1935). — [4]) Diese Ztschrft. **37**, 277 (1898). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **72**, 64 (1927). — [6]) Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **28**, 229 (1931); durch Chem. Zentrbl. **102**, II, 3172 (1931). — [7]) Vergl. diese Ztschrft. **25**, 432 (1896). — [8]) Vergl. diese Ztschrft. **72**, 163 (1927). — [9]) Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **31**, 435 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3219 (1935). — [10]) Vergl. diese Ztschrft. **70**, 77 (1927). — [11]) Arb. allruss. zentr. wiss. Fett-Forsch.-Inst. (russ.) Nr. 2, 35 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2914 (1935). — [12]) Vergl. diese Ztschrft. **78**, 86 (1929); **79**, 311 (1930). — [13]) Journ. Ind. Eng. Chem. **13**, 806 (1921); vergl. diese Ztschrft. **78**, 86 (1929); **88**, 379 (1932).

D. Holde[1]). Auch der erste Teil der Großfeld-Methode ist nicht zu empfehlen. Man bestimmt die gesättigten Gesamtsäuren am besten nach Bertram und trennt nach J. Großfeld[2]).

Vergleichende Untersuchungen der bekannten Verfahren zur quantitativen Bestimmung der festen ungesättigten Fettsäuren bei Gegenwart gesättigter Fettsäuren haben Ch. Lutenberg und T. Dudkina[3]) angestellt. Es hat sich gezeigt, daß zur genauen quantitativen Abscheidung der festen Fettsäuren in Gegenwart fester ungesättigter Fettsäuren weder das Verfahren von Twitchell noch das von J. Großfeld und A. Simmer[4]), noch dasjenige von L. V. Cocks, B. C. Christian und G. Harding[5]) empfohlen werden kann. Parallelversuche stimmten bei allen Methoden gut überein. Lutenberg und Dudkina schließen aus ihren Befunden, daß eine zuverlässige Bestimmung der festen ungesättigten Fettsäuren aus Gemischen mit gesättigten und anderen ungesättigten Fettsäuren, welche Mischungen im gehärteten Fett eine Rolle spielen, auf dem Wege über die Bleisalze nicht möglich ist.

M. N. Ghose und H. K. Pal[6]) empfehlen zum Nachweis von hydrierten Fischölen folgende Reaktion: 3 *g* hydriertes Fett werden in einem Reagensglas in 6 *ccm* einer Mischung (1:1) von Chloroform und Eisessig aufgelöst. Aus einer Bürette setzt man tropfenweise Brom zu, bis eine ganz schwache blaßrote Farbe erscheint. 2—3 Tropfen Brom genügen meist. Beim Stehen entwickelt sich bei hydrierten Fischölen nach 10 Minuten eine charakteristische rot-violette Färbung, während bei anderen hydrierten Ölen und bei Talg keine rote Farbe erscheint. Vielmehr geht bei weiterem Bromzusatz die Farbe von Grün nach Braun über. Auch folgende modifizierte Methode ist anwendbar: 2,5 *g* geschmolzenes Fett werden in der Mischung von Chloroform-Eisessig aufgelöst; dann setzt man 1 *ccm* einer Lösung von 10 Gew.-% Brom in Chloroform zu und läßt stehen. Hydrierte Fischöle zeigen nach einigen Minuten eine tiefe Purpurfärbung. Hydrierte Pflanzenöle bleiben entweder unverändert oder geben eine grüne bis grüngelbe Farbe. In Mischungen lassen sich noch 5% hydrierte Fischöle nachweisen.

Für die Fettbestimmung in Sojaprodukten empfehlen W. Leithe und Erika Müller[7]) die refraktometrische Bestimmung. Das Sojaprodukt wird fein vermahlen (95—97% sollen durch Grießgazesieb Nr. 70 gehen). 1,00 *g* der Probe wird mit 3 *ccm* Benzin (= 2,115 *g*) im Zentrifugenrohr geschüttelt und zentrifugiert. In der Lösung ermittelt man die Refraktionsdifferenz gegenüber dem reinen Lösungsmittel. Als einfache Regel gilt, daß bei Fettgehalten zwischen 15 und 24% der gesuchte Fettgehalt gleich der um 0,7 verminderten Refraktometerdifferenz ist. Für genauere Messungen geben die Verfasser eine Tabelle.

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **88**, 382 (1932). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **83**, 316 (1931). — [3]) Fettchem. Umschau **42**, 91 (1935). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **59**, 237 (1930); vergl. diese Ztschrft. **83**, 223 (1931). — [5]) Analyst **56**, 368 (1931); vergl. diese Ztschrft. **88**, 381 (1932). — [6]) Analyst **60**, 240 (1935). — [7]) Angew. Chem. **48**, 414 (1935).

W. Leithe[1]) geht auf die praktischen Anwendungen des Refraktometers in der Fettanalyse ein. Die Arbeit bringt keine neuen Gesichtspunkte.

Mit dem Nachweis und der Beurteilung von Diacetyl in Fetten hat sich H. Häffner[2]) befaßt. Der Nachweis beruht auf der Flüchtigkeit des Diacetyls mit Wasserdampf, ferner auf der Dioximbildung mit Hydroxylamin und auf der Identifizierung durch Überführen in eine Nickelkomplexverbindung. Das Dioxim schmilzt bei 235°. Bezüglich der Beurteilung des Diacetylzusatzes steht der Verfasser auf dem Standpunkt, daß ein Aromatisieren von Fetten nur dann zulässig ist, wenn sie als Margarine oder Kunstspeisefett in den Verkehr kommen. Das Aromatisieren der Butter hält der Verfasser für unzulässig.

Als geeignetes Schnellverfahren zur Bestimmung der Rohfaser in Ölsaaten und deren Preßkuchen sehen Ch. Lutenberg und E. Mirer[3]) das Verfahren von K. Kürschner und A. Hanak[4]) an, das folgende Vorteile aufweist: Vorheriges Entölen ist überflüssig, die erhaltenen Rückstände sind durch Reinheit und die Untersuchungsdaten durch Konstanz der Werte ausgezeichnet, Zeit und Materialaufwand sind gering. Nach Ansicht der Verfasser ist die Methode geeigneter als die Verfahren von Henneberg-Stohmann (Weenderverfahren), von U. H. Puranen und E. S. Tomula[5]) und diejenigen von K. Scharrer und K. Kürschner[6]). Puranen und Tomulas Vorschrift lautet: 3 *g* der fein gemahlenen Substanz kocht man in einem kurzhalsigen 500 *ccm*-Kolben am Rückflußkühler mit 50 *ccm* 5%iger Schwefelsäure und 150 *ccm* Wasser ½ Stunde. Nach Abkühlen fügt man 20 *ccm* 28%ige Kalilauge zu, kocht ½ Stunde, filtriert durch Asbest, wäscht 5 mal mit heißem Wasser und 4—5 mal mit warmer 1,25%iger Schwefelsäure, dann gründlich mit Wasser, Alkohol und Äther oder auch Aceton, trocknet, wägt verascht und wägt wieder. Die Differenz der beiden Wägungen gibt die Menge der Rohfaser an. Bei dem Verfahren von Scharrer und Kürschner kocht man 3 *g* Substanz mit 75 *ccm* 70%iger Essigsäure, 5 *ccm* konz. Salpetersäure und 2 *g* Trichloressigsäure ½ Stunde am Rückflußkühler, filtriert, wäscht aus und verfährt sonst wie Kürschner und Hanak.

Über Farbmessungen an Ölen und anderen Flüssigkeiten berichten E. R. Bolton und K. A. Williams[7]). Die Verfasser haben einen Apparat konstruiert, bei dem das Auge durch eine photo-elektrische Zelle ersetzt wird, die mit einem Galvanometer in Verbindung steht. Als Lichtquelle dient künstliches, durch ein Kupfersulfatfilter filtriertes Licht. Der Apparat gestattet die Ermittlung der Extinktion von Ölen und anderen Flüssigkeiten.

---

[1]) Chem. Ztg. **59**, 325 (1935). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **70**, 117 (1935). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **69**, 331 (1935). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **59**, 484 (1930); vergl. diese Ztschrft. **83**, 392 (1931). — [5]) Suomen Kemistilehti **35**, 85 (1930); durch Chem. Zentrbl. **102**, I, 706 (1931). — [6]) Biedermanns Zentrbl. f. Agr. Chem., Abt. B. Tierernährung **3**, 302 (1931). — [7]) Analyst **60**, 447 (1935).

Mit den gemahlenen Mandeln und ihren Verfälschungen hat sich G. N. Grinling[1]) befaßt. In der Hauptsache kommt es bei diesen Fälschungen auf den Nachweis des Aprikosenkernöles an, da vorwiegend Aprikosenkerne bei Mandeln als Verfälschung angetroffen werden. Zum Nachweis von Aprikosenkernöl verwendet der Verfasser die Bieber-Probe[2]) in folgender Ausführung: 2 *ccm* Öl werden mit 4 *ccm* Salpetersäure [gleiche Volumina Wasser und Salpetersäure (D 1.5). die frei von Halogen- und Schwefelverbindungen ist, werden unter Kühlung gemischt und kräftig geschüttelt]. Reines Mandelöl liefert dabei eine obere Schicht, die blaß strohgelb gefärbt ist. Eine braun oder dunkel gefärbte Schicht deutet die Gegenwart von fremdem Nußfett an. Auch mit der Kalkwasserprobe hat sich der Verfasser beschäftigt: die Probe wird in der Weise ausgeführt, daß man das Öl mit gesättigtem Kalkwasser schüttelt. Aprikosenkernöl soll eine beständige Emulsion liefern, während andere Pflanzenöle (Mandelöl, Olivenöl usw.) klar bleiben sollen. Der Verfasser fand, daß die Probe im allgemeinen befriedigende Ergebnisse zeigt. Er stellte jedoch einerseits fest, daß ein Mandelöl gleichfalls eine Emulsion liefert und andererseits, daß auch Aprikosenkernöle vorkommen, die keine Emulsion bilden. R. Strohecker.

Untersuchung von Gewürzen. Zum Nachweis extrahierter Spaltfrüchte (Kümmel) empfiehlt W. Plahl[3]) die Geruchsprobe, und zwar in der Weise, daß man zunächst die Oberfläche der Früchte verletzt, um die Geruchstoffe freizulegen, und erst dann den Geruch prüft. Die nicht extrahierten Früchte gaben dabei stark den charakteristischen Geruch, während die extrahierten Früchte keinen oder nur schwachen Geruch aufwiesen.

Ulaus Hordh[4]) hat sich mit den Fälschungen des Safrans befaßt. Er weist zunächst darauf hin, daß Safran infolge der Verwandtschaft von Crocetin, dem Glucosid dieses Gewürzes, mit den Carotinpigmenten nicht nur ein reines Färbemittel, sondern auch ein vitaminhaltiges Gewürz ist. Als Wertbestimmung wird die Ermittelung des Crocetingehaltes empfohlen. Ganzer oder gemahlener Safran mit weniger als 8% Crocetin ist der Verfälschung verdächtig. Neben der Crocetinbestimmung sind die Ermittelung des Phosphorsäuregehaltes der Asche, des Gehaltes an reduzierenden Substanzen vor und nach der Inversion, die Rohfaserbestimmung, die Bestimmung des Petrolätherauszuges und schließlich die mikroskopische Prüfung von Wert. R. Strohecker.

Untersuchung von Mehl und Getreideprodukten. Die Bestimmung der Kleberqualität nach der Schrotgärmethode hat P. Pelshenke[5]) zum Gegenstand der Untersuchung gemacht. Große Sorgfalt muß der Ermahlung der Schrote zugewandt werden. Erwärmung beim Mahlen ist unter allen Umständen zu vermeiden. Großer Wert ist auf

[1]) Analyst **60**, 461 (1935). — [2]) Pharm. Zentralhalle **18**, 315 (1877); vergl. diese Ztschrft. **17**, 264 (1878). [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **69**, 384 (1935). — [4]) An. Asociation Quimica Argentina **22**, 45 (1934). — [5]) Ztschrft. f. d. ges. Getreide-, Mühlen- u. Bäckereiwesen **22**, 46 (1935).

das Mischen zu legen. Der Gärversuch wird in folgender Weise durchgeführt: Aus 5 *g* Schrot, 0,25 *g* Hefe und 2,5—3 *ccm* Wasser bereitet man sofort nach dem Vermahlen einen mittelfesten Teig. Man arbeitet ihn mit dem Spatel so lange durch, bis er zusammenhängend mit dem Spatel aus der Schüssel genommen werden kann. Auf einer Glasplatte knetet man ihn zu einer Kugel. Diese Kugel bringt man in ein mit etwa 75 *ccm* Wasser gefülltes Standglas (Durchmesser 6 *cm*, Höhe 7 *cm*). Die Temperaturen sind bei der Teigbereitung möglichst konstant zu halten. Man stellt den Cylinder in einen Wärmeschrank, der so geheizt wird, daß die Wassertemperatur 31—33° beträgt. Man beobachtet nun den Zeitpunkt des Platzens der Kugel, d. h. den Augenblick, in dem die ersten Teigstückchen den Boden berühren. Bei sehr guten Kleberqualitäten bleibt der an der Oberfläche schwimmende Teig nicht kugelförmig, sondern plattet sich ab. Mitunter findet dabei kein Platzen statt, vielmehr fällt dann die zusammenhängende Teigmasse zu Boden. Bei geringen Qualitäten kommt es vor, daß die Kugel am Boden bleibt und sofort zerfällt. Diesen Qualitäten gibt der Verfasser eine Testzahl (siehe unten), die der Zeit entspricht, nach der durchschnittlich die übrigen Teigkugeln in den Cylindern hochsteigen, das ist etwa nach 13—16 Minuten. Die Zeit vom Beginn der Gärung bis zum Aufplatzen ist der Maßstab für die Klebergüte, sie wird als Testzahl bezeichnet. Unter spezifischer Kleberqualität versteht der Verfasser den Quotienten $\frac{\text{Testzahl}}{\text{Klebermenge}}$, unter spezifischer Eiweißqualität den Quotienten $\frac{\text{Testzahl}}{\text{Eiweißgehalt}}$. Der Verfasser teilt die Mehle in 3 Gruppen A-Weizen (sehr gute Qualität), B-Weizen (gute Qualität) und C-Weizen (geringe Qualität, die eine Mischung notwendig macht) ein, für die folgende Testzahlen: A = über 50, B = 25—50, C = unter 25 gelten.

Über die Zuverlässigkeit der Schrotkleberprüfung äußert sich E. Berliner[1]). Die Blinduntersuchung einer Reihe von Weizenmustern ergab, daß der Backversuch zur Feststellung der natürlichen Qualitätseigenschaften heute nicht mehr unentbehrlich ist. Durch Kleberquellzahl, Zuckerbildung und Klebermenge ist die Qualität eines Musters im großen und und ganzen genügend charakterisiert.

Mit der Kennzeichnung der Mehle nach „Backfähigkeit" hat sich W. Gründer[2]) befaßt. Er konnte feststellen, daß die Untersuchung der einzelnen Passagen nach Backfähigkeit dem Müller ein gutes Bild über Kleber- und Triebverhalten der getrennt anfallenden Mehle gibt, das in Verbindung mit Mengenstammbaum, Aschengehalts- und Helligkeitskurve den nötigen Hinweis für die zweckentsprechenden Mischungen liefert.

Pierre Potel und Raymond Chaminade[3]) haben sich mit dem Oxydations-Reduktionspotential der Mehle befaßt. Das Reduktionspotential (r_H) der Weizenmehle schwankt zwischen 15,2 und

[1]) Mühlenlaboratorium **5**, 64 (1935). — [2]) Mühlenlaboratorium **5**, 73 (1935). — [3]) Compt. rend. **200**, 2215 (1935).

16,4. Die äußeren Partien des Getreidekornes weisen geringere Werte (15,5) auf als die inneren Teile (16,4). Roggenmehle zeigen höhere Werte (17,8). Die reduzierenden Eigenschaften der Mehle stehen in einem gewissen Zusammenhang mit ihrer Qualität. Man kann die Mehleigenschaften durch Zugabe von kleinen Mengen Reduktionsmittel oder Oxydationsmittel beeinflussen. Im allgemeinen steigern oxydierende Mittel die Zähigkeit der Mehlteige. Die reduzierenden Stoffe wirken im umgekehrten Sinne. Fleurent und P. Potel[1]) konnten nachweisen, daß die backverbessernde Wirkung der bekannten Oxydationsmittel auf der Verminderung des Reduktionsvermögens beruht. Erhöhtes Reduktionsvermögen geht einher mit wenig elastischem Kleber von großer Dehnbarkeit. Das Reduktionsvermögen wird in folgender Weise bestimmt: 2 *g* Mehl oder fein geschrotetes Getreide werden mit 25 *ccm* destilliertem Wasser und 1 *ccm* 10%iger Kaliumnitratlösung versetzt. Nach dem Mischen läßt man verschlossen 6 Stunden bei 38° stehen. Nach dem Zentrifugieren gibt man zu 10 *ccm* der klaren Lösung 3 Tropfen Acetaldehyd und colorimetriert dann mittels des Grieß-Reagenses den gebildeten Nitritgehalt.

Den Einfluß freier Fettsäuren auf die Backfähigkeit der Mehle hat H. Kühl[2]) studiert. Der Verfasser hat zunächst ein Mehl mit einem Zusatz von 0,75% frischer Keime und dann ein solches mit einem Zusatz von 0,75% fettsäurefreier Keime verbacken. Der Backversuch lieferte fast gleichwertige Produkte. Beim Lagern der Ausgangsmehle ging das Erzeugnis, das die fetthaltigen Keime enthielt, bald in einen ranzigen Zustand über. Der Säuregrad betrug nach einiger Zeit 10,6, während das Mehl mit den entfetteten Keimen normal blieb. Beim Verbacken beider Mehle zeigte sich, daß man mit dem Mehl mit den fettsäurefreien Keimen ein normales Gebäck erhielt, während das ranzige Mehl weiche und laufende Teige ergab, die ein minderwertiges Gebäck lieferten. Der Verfasser führt die schlechte Backfähigkeit des ranzigen Mehles auf die gebildeten Oxyfettsäuren zurück, die beim Zerfall neben Nonylaldehyd eine Fettsäure mit kürzerer Kette liefern, den ungesättigten Fettsäuren dagegen schreibt er eine gewisse backverbessernde Wirkung zu, die auf der Verbesserung der Klebereigenschaften beruht.

Zur Charakterisierung der Frische der Mehle empfehlen Natalie P. Kosmin und Katharina A. Alakrinskaja[3]) die Säurezahlbestimmung des Mehlfettes, die von ihnen in folgender Weise ausgeführt wird. 20 *g* Mehl werden in eine Filtrierpapierhülse gebracht und in einen 350—400 *ccm* fassenden, gewogenen Erlenmeyerkolben eingesenkt. Nach Zusatz von 200 *ccm* Benzin (Siedepunkt 80°) bringt man am Rückflußkühler in ein siedendes Wasserbad und läßt 1 Stunde extrahieren. Man entfernt dann die Hülse mit einer Pinzette, spült mit 20 *ccm* Benzin ab und verdampft das Benzin aus dem Kolben. Nach 2stündigem Trocknen bei 75—80° bringt man in üblicher Weise zur

[1]) Compt. rend. Acad. Agric. France 21, 115 (1935); durch Chem. Zentrbl. 106, I, 3214 (1935). — [2]) Mühlenlaboratorium 5, 25 (1935). — [3]) Mühlenlaboratorium 5, 33 (1935).

Wägung. Nach Feststellung des Fettgewichtes löst man das Fett in 40 *ccm* einer neutralen Mischung von gleichen Teilen Alkohol und Äther und titriert die freien Fettsäuren mittels 0,01 n-Kalilauge gegen Phenolphthalein oder bei dunklen Fetten gegen Thymolphthalein. Die Säurezahl gibt die zur Neutralisierung von 1 *g* Fett notwendige Menge KOH in *mg* an.

Mit der Bestimmung der künstlichen Asche im Mehl hat sich A. Köster[1]) befaßt. Nach seinen Beobachtungen ist in letzter Zeit wiederholt von unreellen Müllern versucht worden, den Aschegehalt vom Roggenmehl Typ 997 durch Zusatz von Schwerspat, Kalk, Magnesia und Sand zu erhöhen. Sandzufuhr wurde verhältnismäßig selten beobachtet. Eine derartige Verfälschung kann durch die Geschmacksprobe (Knirschen zwischen den Zähnen) erkannt werden. Zum Nachweis von Kalk und Gips werden die üblichen analytischen Methoden angewendet. Gute Dienste leisten ferner die Chloroformprobe und die spektroskopische Untersuchung. Für Roggen ist allerdings die Chloroformprobe wegen des hohen Gehaltes an Blaumehl, das ein hohes spezifisches Gewicht aufweist, ungeeignet. Das Sinkprodukt einer Chloroformausschüttelung sieht daher blau aus, auch wenn keine künstlichen Stoffe zugesetzt sind, während bei Weizen ein Sediment nur auftritt, wenn Fremdkörper vorliegen.

Zur Erleichterung der Berechnung des Aschengehaltes in der Trockensubstanz der Mehle aus Wasserverlust, Trockenrückstand und Asche gibt Reidemeister[2]) eine umfangreiche Tabelle, auf die hier nur verwiesen werden kann.

Auf einige Fehlerquellen bei Mehlveraschungen macht G. Weigelt[3]) aufmerksam. Die üblichen Porzellan-Glas-Exsiccatoren gestatten nur einen sehr langsamen Temperaturausgleich, wodurch nach Versuchen des Verfassers Fehler von 1 *mg* und darüber bedingt sein können. Metallexsiccatoren würden bessere Dienste tun. Die weiter hier erwähnten Fehler stellen für den Chemiker keine Probleme dar.

Einen Vorschlag zur genauen Veraschungskontrolle macht R. Schmidt[4]). Nach seiner Ansicht wäre es wünschenswert, wenn das Institut für Müllerei Normalmuster mit genau festgelegtem Aschengehalt herausgäbe. Die einzelnen Betriebe müßten dann diese Normalmuster nachuntersuchen und ihre Veraschungsweise solange variieren, bis der gleiche Aschengehalt, den auch das Institut ermittelt hat, gefunden wird. An dieser Veraschungsweise müßte jeder Betrieb dann festhalten.

W. Gründer[5]) hat gezeigt, welchen Einfluß die Griffigkeitsunterschiede auf die Trieb- und Klebercharakteristik von Mehlen und Grießen ausübt. Der Verfasser fand, daß bei den Griffigkeitsstufen, bei denen die beste Triebfähigkeit vorhanden ist, die Klebereigenschaften gerade am schlechtesten sind. Die Kleberstabilität und die

[1]) Mühlenlaboratorium **5**, 3 (1935). — [2]) Mühlenlaboratorium **5**, 65 (1935). — [3]) Mühlenlaboratorium **5**, 71 (1935). — [4]) Mühlenlaboratorium **5**, 73 (1935). — [5]) Mühlenlaboratorium **5**, 17 (1935).

Kleberelastizität standen bei wachsender Teilchengröße im umgekehrten Verhältnis zu der Gasproduktion. Je besser die Klebereigenschaften, um so länger war die Teigentwicklungszeit. Durch Herstellung geeigneter Mischungen können Mehlfehler beseitigt werden.

Mit der Feststellung der Eigenschaften von Mischungen aus Weizenmehlpassagen unter dem Gesichtspunkt gleichen Aschengehaltes hat sich Eckardt[1]) befaßt. Er konnte zeigen, daß Passagenmehle aus derselben Vermahlung, die durch entsprechendes Mischen auf gleichen Aschengehalt gebracht worden waren, unterschiedliches Verhalten gegenüber Farinograph, Fermentograph und Backversuch aufwiesen.

Natalie P. Kosmin und Katharina A. Alakrinskaja[2]) haben das Gashaltungsvermögen der Teige mit verschiedenem Klebergehalt näher untersucht. Es zeigte sich, daß die Fähigkeit, Kohlensäure zurückzuhalten, in Teigen aus feineren Mehlen größer ist als in solchen aus kleiereichen Mehlen. Einen deutlichen Einfluß auf das Gashaltungsvermögen übt der Klebergehalt aus. Vermehrt man ihn, so wird die Fähigkeit, Kohlensäure zurückzuhalten, gesteigert. Das trifft allerdings nur beim Vorliegen gleicher Kleberqualitäten zu. Das größte Gashaltungsvermögen hat der unter dem Druck des Gases sich leicht dehnende Kleber, der aus festem, kurz reißendem Kleber durch Entfettung des Mehles gewonnen werden kann. Die Möglichkeit, daß bei längerer Dauer der Gärzeit ursprünglich zu fester Kleber schwächer wird und während der Teiggärung optimale Eigenschaften bezüglich der Gasreaktion erhält, ist nicht ausgeschlossen. Dies Problem soll besonderen Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Z. I. Kertesz[3]) bestimmt die Qualität von Maisganzkornkonserven nach der vereinfachten Methode für alkoholunlösliche Trockenmasse. Man läßt 100 *g* Mais oder Erbsen, denn auch auf diese ist die Methode anwendbar, auf einem Sieb 2 Minuten abtropfen und zerkleinert dann in einem Mörser. 25 *g* der zerkleinerten Masse werden in einem 500 *ccm* Erlenmeyerkolben mit 110 *ccm* 95%igem Alkohol versetzt und dann mit 80%igem Alkohol auf ein Gesamtvolumen von 350 *ccm* gebracht. Man kocht ½ Stunde auf dem Wasserbad unter Rückfluß, saugt ab, wäscht 2mal mit heißem 80%igen Alkohol und 1mal mit 95%igem Alkohol, trocknet und wägt die alkoholunlöslichen Stoffe. Liegt der Wert über 21%, so sind die Erzeugnisse minderwertig.

R. Strohecker.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes in Tomatenkonserven werden nach E. Salmoiraghi[4]) 1—2 *g* mit einer Mischung von gleichen Teilen absolutem Alkohol und Benzol destilliert. Das Destillat läßt man auf Magnesiumnitrid einwirken. Das dabei freiwerdende Ammoniak wird titrimetrisch bestimmt und auf Wasser umgerechnet. R. Strohecker.

---

[1]) Mühlenlaboratorium **5**, 1 (1935). — [2]) Mühlenlaboratorium **5**, 58 (1935). — [3]) Canner **80**, 12 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3997 (1935). — [4]) Giorn. Biol. appl. Ind. chim. **3**, 173 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3865 (1935).

Zur Unterscheidung von Spritessig und Essenzessig hat A. Schmidt[1]) die Oxydierbarkeit und Jodzahl herangezogen. Bei normalen Spritessigen schwankt der Kaliumpermanganatverbrauch zwischen 3,5 und 8,0 *ccm* 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung für 50 *ccm* des mit verd. Schwefelsäure versetzten 3%igen Essigs. Essenzessige erreichen danach nur Werte von höchstens 1,0—1,5 *ccm*. Die Bestimmung des Permanganatverbrauches vor und nach Behandlung mit Kohle (carbo ligni aktiviert oder carbo medicinalis) läßt die Unterschiede noch besser hervortreten. Ein weiterer wertvoller Faktor für die Beurteilung von Sprit- und Essenzessig ist die Jodzahl, die in der Weise ermittelt wird, daß man auf 25 *ccm* Essig in alkalischem Medium einen Überschuß von 0,01 n-Jodlösung ¼ Stunde einwirken läßt und dann nach dem Ansäuern durch Salzsäure mit 0,01 n-Thiosulfatlösung zurücktitriert. Spritessige zeigen Jodzahlen von 30—60 und darüber. Werte unter 20 sind verdächtig, sie deuten u. U. auf Essenzessig. Es sei bemerkt, daß vor der Untersuchung alle Essige auf 3% verdünnt werden müssen, schwächere Proben werden nicht verstärkt. Die Methoden eignen sich gut zur Orientierung darüber, ob es sich um Essenzessige, Verschnitte oder Spritessige handelt.

Über den schnellen Nachweis von Mineralsäuren in Essig mit Hilfe von Indikatoren berichtet P. Duquenois[2]). Der Verfasser gibt den p_H-Wert für Essig zu 2,6—2,9 an. 0,15% Mineralsäuren ermäßigen den Wert auf 1,5, so daß die Verwendung von Methylanilin als Indikator zur Erkennung von Mineralsäuren geeignet erscheint, da dieser Indikator bei dem p_H-Wert 0,1 gelb, bei p_H 1,5 blau und bei p_H 2,7 violett gefärbt ist[3]). Der Verfasser rät im übrigen, die zum Entfärben des Essigs meist verwendete Tierkohle vor Benutzung auf Neutralität zu prüfen oder sich des Kaolins zu bedienen, der im allgemeinen neutral ist und sich auch leichter auswaschen läßt als Tierkohle. Auch der von Payen empfohlene Versuch mit Stärke ist geeignet, noch 0,20% Mineralsäure im Essig zu erkennen. R. Strohecker.

Einige Handelslecithine hat Ulaus Hordh[4]) untersucht und folgende Zusammensetzung festgestellt:

	I.	II.
Säure (berechnet als Ölsäure) . . .	11,28%	—
Trockenverlust bei 100°	0,46%	1,15%
Mineralstoffe	7,20%	7,77%
Lipoid-Phosphor (%P)	2,291%	2,168%
Lecithin (P×26)	59,56%	56,37%

R. Strohecker.

Zur Ermittelung der freien Säure in stark gefärbten Flüssigkeiten empfehlen H. Thaler und M. de Mingo[5]) die potentiometrische Titration mit Hilfe der Apparatur von G. Roeder (zu beziehen von Dr. N. Gerbers Co. m. b. H. Leipzig), die an sich zur Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **69**, 472 (1935). — [2]) Ann. falsific. **28**, 347 (1935). — [3]) Vergl. hierzu diese Ztschrft. **16**, 118 (1877). — [4]) An. Asociacion Quimica Argentina **22**, 15 (1933). — [5]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **69**, 407 (1935).

Konzentration bestimmt ist. Man gibt in das eine Elektrodengefäß Pufferlösung von Stufe 7,0 in das andere die zu prüfende Lösung. Zu beiden Gefäßen setzt man etwas Chinhydron. Nunmehr verbindet man beide Elektroden über ein Elektrometer und fügt zu der zu prüfenden Lösung solange Lauge zu, bis das Elektrometer keinen Ausschlag mehr anzeigt. R. Strohecker.

Eine neue Methode zur Bestimmung des Säure-Basen-Gleichgewichtes in Lebensmitteln schlagen Jehiel Davidson und J. A. Le Clerc[1]) vor. Die Methode gründet sich auf die Titration der Asche, wobei für Schwefel- und Chlorverluste Korrekturen angebracht werden. Als Indikator wird Phenolrot verwendet. Im ganzen sind bei der Methode 5 Bestimmungen notwendig: Die Titration der Asche, je zwei Bestimmungen von Schwefel und Chlor, von denen je eine nach der Veraschung der Substanz unter Zusatz von Magnesiumnitrat oder Soda erhalten wird. R. Strohecker.

Über den Ersatz der Trockensubstanzbestimmung in natürlichen pflanzlichen Erzeugnissen durch die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehaltes berichten A. Kling, E. Gelin und J. Demesse[2]). Ausgehend von der Tatsache, daß der Kohlenstoffgehalt der zuckerartigen Stoffe um 40% schwankt und derjenige der neben diesen vorkommenden organischen Säuren etwa 34% beträgt, bestimmen die Verfasser den Gesamtkohlenstoffgehalt in der Weise, daß sie Bichromat-Schwefelsäure auf die Substanz einwirken lassen und dann das in Freiheit gesetzte Kohlendioxyd messen. R. Strohecker.

Einen Beitrag zur Kenntnis des Tabakrauches hat A. Wenusch[3]) geliefert. Der abgekühlte Zigarettenrauch besteht danach physikalisch betrachtet aus Stickstoff, unverbrauchtem Sauerstoff, Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd und anderen Gasen, ferner aus Dämpfen wie Wasserdampf und aus diskreten Teilchen von Harzen, Harzsäuren, höheren Kohlenwasserstoffen, Nicotinsalzen u. a. m. Die diskreten Teilchen machen den sichtbaren Teil des Rauches aus. Der abgekühlte Zigarrenrauch besteht ähnlich wie der Zigarettenrauch aus Gasen, Dämpfen und diskreten Teilchen, daneben enthält er noch gewisse Mengen freies Nicotin, die von der Sorte und der Stummellänge abhängig sind. R. Strohecker.

Über die Bestimmung von Kupfer, Blei und Arsen in Lebensmitteln. Zur exakten Bestimmung von Kupfer in Lebensmitteln empfehlen N. D. Sylvester und L. H. Lampitt[4]) eine Methode, die auf der Verwendung von Diphenylthiocarbazon (Dithizon) zur Extraktion des Kupfers beruht. Die colorimetrische Bestimmung nehmen die Verfasser mit Natriumdiäthyldithiocarbamat[5]) vor. Das Verfahren kann mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,02 *mg* in 1000 *g* durchgeführt werden. Eisen, Zinn, Aluminium, Blei, Zink, Nickel, Mangan stören nicht. In 16 sorgfältig gewonnenen Milchproben schwankte der Kupfergehalt zwischen

[1]) Journ. of Biol. Chem. **108**, 337 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2909 (1935). — [2]) Compt. rend. **201**, 298 (1935). — [3]) Pharm. Zentralhalle **76**, 297 (1935). — [4]) Analyst **60**, 376 (1935). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **81**, 138 (1930).

0,09 und 0,17 *mg* in 1000 *g*. — Arbeitsweise: Die zu untersuchende Substanz wird nach Zusatz von etwas konz. Schwefelsäure bei 500—550° im Muffelofen verascht (bei Milch 20 *g*). Die Asche löst man in 5 *ccm* 6 n-Salzsäure und erhitzt zum Sieden. Man verdünnt mit 10 *ccm* Wasser und erhitzt bis zur restlosen Lösung. Man spült dann mit 10 *ccm* Wasser in einen Scheidetrichter, neutralisiert mit 5 n-Ammoniaklösung und fügt 1 *ccm* 6 n-Salzsäure zu. Aus dieser Lösung schüttelt man das Kupfer mit 3mal 5 *ccm* Diphenylthiocarbazonreagens aus, wobei in der Chloroformschicht bei Anwesenheit von Kupfer eine purpurrote Farbe auftritt. Die Chloroformschicht wird dann mit 10 *ccm* Wasser gewaschen. Aus den vereinigten Chloroformauszügen destilliert man das Chloroform ab, zu dem Rückstand gibt man 1 *ccm* konz. Schwefelsäure und 3—4 Tropfen Überchlorsäure. Man kocht nun bis zur Farblosigkeit. Der Rückstand wird mit etwa 15 *ccm* Wasser verdünnt, dann macht man mit etwa 7 *ccm* 5 n-Ammoniaklösung alkalisch und gibt nach dem Abkühlen in einen Neßlercylinder. Man bringt mit Wasser auf 50 *ccm*. In einem zweiten Cylinder bereitet man eine Vergleichslösung aus 2,5 *g* Ammoniumsulfat, das man mit Wasser auf 50 *ccm* auffüllt. Dann gibt man in jeden Cylinder 3 *ccm* 5 n-Ammoniaklösung und 5 *ccm* Natriumdiäthyldithiocarbamat-Reagens. Zu dem Blindversuch setzt man dann aus einer Mikrobürette eine Standardkupferlösung, bis die gelbe Farbe in beiden Cylindern nicht ganz gleich ist. Nach dem Angleichen der beiden Volumina setzt man zu beiden einen bestimmten Betrag Amylalkohol (10 *ccm* genügen für 1,5 *ccm* der Standardkupferlösung). Man schüttelt kräftig und colorimetriert dann zu Ende, indem man nach dem Schütteln stets die Farbe der Amylalkoholschicht beobachtet. Der Kupfergehalt der möglichst kupferfreien Reagenzien muß in einem Blindversuch ermittelt werden. — Das Diphenylthiocarbazon-Reagens ist eine 0,15%ige Lösung in Chloroform, die man in der Weise von Kupfer befreit, daß man 100 *ccm* mit 100 *ccm* Wasser im Scheidetrichter schüttelt, 5 *ccm* Ammoniak (D 0,880) zusetzt und wieder kräftig schüttelt. Man trennt die Chloroformschicht ab und wäscht die alkalische Flüssigkeit 2mal mit 5 *ccm* Chloroform. Dann gibt man 200 *ccm* Chloroform und Salzsäure zu, bis die wäßrige Schicht nach dem Schütteln farblos ist. Man läßt die Chloroformschicht ab und hebt sie in dunkler Flasche auf. — Das Natriumdiäthyldithiocarbamat-Reagens stellt eine 0,1%ige Auflösung in kaltem destilliertem Wasser dar. Das Reagens wird nach dem Filtrieren in brauner Flasche aufbewahrt. Es ist eine Woche haltbar. 1 *ccm* der Kupferstandardlösung enthält 0,01 *mg* Kupfer.

Ein Schnellverfahren zur Bestimmung von Arsen und Blei (Schädlingsbekämpfungsmitteln) in Lebensmitteln beschreiben P. Berg und S. Schmechel[1]). Das Arsen bestimmen die Verfasser nach der Methode von C. R. Sanger und O. F. Black[2]) und von Smith[3]). Blei wird mit Hilfe von Dithizon ermittelt. Zur Bleibestimmung in Wein, Obstwein, Süßmost, Limonaden, Bier und anderen Getränken verfährt

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **70**, 52 (1935). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **51**, 792 (1912). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **63**, 478 (1923).

man in folgender Weise: Um die Dithizonreaktion verwenden zu können, kann man entweder das Blei als Oxalat in saurer Lösung von der Phosphorsäure trennen, die infolge der Bildung von Bleiphosphat anderenfalls die Reaktion verhindern würde, oder man kann durch Zusatz von Trinatriumcitrat die hindernde Wirkung der Phosphorsäure ausschalten. Das zweite Verfahren sei hier näher beschrieben: Die Asche von 25 *ccm* Wein, oder dergl. wird mit 10 *ccm* 3 n-Salpetersäure übergossen, durch Schwenken in Lösung gebracht, die Lösung mit wenig Wasser in einem Erlenmeyerkolben übergeführt und zur Entfernung der Kohlensäure auf dem Wasserbad erwärmt. Zur heißen Flüssigkeit setzt man 5 *ccm* verdünnte Natronlauge (2,5 n) und gibt die Lösung nach dem Abkühlen in einen 50 *ccm* Standcylinder. Hier bringt man sie auf ein Volumen von 30 *ccm* und setzt jetzt 5 *ccm* Citratlösung (125 *g* Citronensäure + 70 *g* NaOH in 500 *ccm*), 5 *ccm* Ammoniakreagens (10 *g* KCN + 10 *g* Citronensäure werden in 500 *ccm* 28%igem Ammoniak gelöst und auf 1 *l* verdünnt) und 10 *ccm* Dithizonlösung [25 *ccm* Vorratslösung (10 *mg* Dithizon in 100 *ccm* Chloroform) + 75 *ccm* Chloroform] zu. Unter Schütteln geht die Reaktion vor sich. Zum colorimetrischen Vergleich werden Bleistandards nach folgender Tabelle hergestellt:

Glas		1	2	3	4	5	6
Standard für *mg* Blei/*l*		0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
Stammlösungen in *ccm*. . . .	I	30	24	18	12	6	0
	II	0	6	12	18	24	30

Stammlösung I = 300 *ccm* 3 n-Salpetersäure + 160 *ccm* 2,5 n-Natronlauge mit Wasser zu 1000 *ccm*.

Stammlösung II = wie I jedoch unter Zusatz von 0,25 *ccm* Bleilösung [1,6 *g* $Pb(NO_3)_2$ in 100 *ccm* 0,1%iger Schwefelsäure].

Zu 30 *ccm* der Bleistandards werden je 5 *ccm* Citratlösung (s. oben), Ammoniakreagens (s. oben) und 10 *ccm* Dithizonlösung zugesetzt. Beim Vergleich mit den Bleistandards ergibt sich unmittelbar der in 1 *l* Wein vorhandene Bleigehalt in *mg*. Von 47 Auslandsweinen enthielten 5 Proben 0,5 *mg*, weitere 5 Proben bis 1 *mg* und 1 Probe bis 2 *mg* Blei im Liter. Unter 27 Apfelweinen befanden sich 13 bleifreie, 6 mit 0,5 *mg*, 7 mit 1 *mg* und 1 Probe mit 1,5 *mg* Blei i. *l*. In 3 Süßmosten wurden bis zu 2,0 *mg* Blei i. *l* angetroffen. R. Strohecker.

Untersuchung von Wasser. R. T. Sheen, H. L. Kahler und E. M. Ross[1]) bestimmen die Sulfate in Wasser mit Hilfe von Trübungsmessungen. Der verwendete Apparat ist in Abb. 13 (S. 152) wiedergegeben.

Der den ganzen Apparat umschließende Kasten enthält eine Opalglasbirne B, deren Licht einerseits auf den großen Reflektor R, andererseits auf den Milchglasreflektor MR fällt. Von R wird das Licht durch

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 7, 262 (1935).

einen in der Breite verstellbaren Schlitz seitlich in den Cylinder T geworfen. Das von MR reflektierte Licht geht durch eine Öffnung in dem horizontalen Spiegel M von unten in den Cylinder T. Die mit der feinen Bariumsulfatsuspension erfüllte Flüssigkeit befindet sich in T. Durch Einsetzen eines in die Flüssigkeit eintauchenden Einsatzes P, dessen Boden eine planparallele Glasplatte ist, wird bewirkt, daß die von unten her durchstrahlte Flüssigkeitssäule eine jedesmal gleiche, bestimmte Höhe hat. Das seitlich in T eintretende Licht bewirkt einen Tyndalleffekt, dessen Intensität von der Menge des seitlich eintretenden Lichtes abhängt. Beim Betrachten der Flüssigkeitsschicht durch die Linse von oben her erscheint im Gesichtsfeld ein heller oder dunklerer Fleck in der Mitte im Vergleich mit dem von M zurückgeworfenen Licht. Durch Veränderung des Spaltes kann man diesen Fleck zum Verschwinden bringen. Die Ablesung der Skala ergibt dann ein Maß für den Trübungsgrad und damit für die Menge des Niederschlags. Das Instrument bedarf keines Vergleichsstandards bei den einzelnen Bestimmungen.

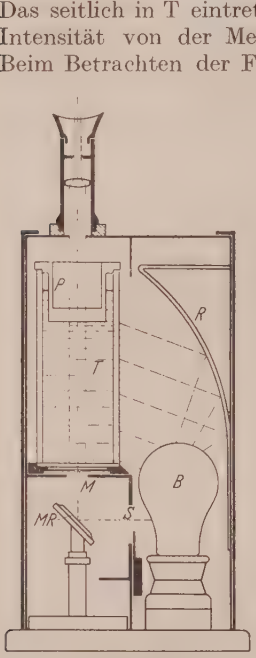


Abb. 13.

Als Reagens wird folgende Lösung verwendet: 240 *g* Natriumchlorid und 20 *ccm* Salzsäure (D 1,19) werden zum Liter gelöst. Die Lösung wird so lange filtriert, bis sie im Trübungsmesser keine Trübung mehr zeigt. Ausführung der Bestimmung: Zu 50 *ccm* (bei Wässern mit weniger als 50 *mg* Sulfatgehalt im Liter) setzt man 10 *ccm* der Salzsäurelösung und darauf 0,29 *g* Bariumchlorid ($BaCl_2.2\,H_2O$) zu. Man rührt genau 1 Minute um, bringt dann 4—6 Minuten später in einer 200 *mm*-Röhre in den Trübungsmesser und liest ab. Mit Hilfe von Standardlösungen wird eine Kurve ermittelt, aus der man dann unmittelbar den Sulfatgehalt ablesen kann. Bei Wässern mit über 50—100 *mg* Sulfat verwendet man nur 25 *ccm* und ein 100 *mm*-Rohr.

Eine schnelle volumetrische Sulfatbestimmung in natürlichen Wässern, die in der Titration mit Kaliumpalmitat besteht, empfiehlt P. Hamer[1]). Die Methode beruht darauf, daß zunächst die Menge Kaliumpalmitat festgestellt wird, die mit den vorliegenden Calcium- und Magnesiumsalzen reagiert, und dann die Menge Kaliumpalmitat, die notwendig ist, nachdem man zu dem angesäuerten, aufgekochten Wasser eine bestimmte Menge 0,05 n-Bariumchloridlösung zugesetzt und wiederum aufgekocht hat. Nachstehend die Arbeitsweise: 100 *ccm* filtriertes Wasser werden mit Methylorange versetzt und mit 0,1 n-Salpetersäure

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **54**, 250 T (1935).

bis zum Umschlag von Gelb nach Rot titriert. Darüber hinaus werden noch 4 Tropfen Säure zugesetzt. Durch Kochen wird die Kohlensäure ausgetrieben. Nach dem Abkühlen wird 1 *ccm* Phenolphthaleinlösung zugesetzt, dann wird mit 0,1 n-Natronlauge neutralisiert bis die Phenolphthaleinfarbe erscheint, die dann wiederum durch 1 Tropfen 0,1 n-Säure weggenommen wird. Hierauf wird mit 0,1 n-Kaliumpalmitatlösung titriert. Der Verbrauch sei b. Alsdann werden weitere 100 *ccm* des ursprünglichen Wassers wie oben von Kohlensäure befreit (1 Minute kochen). Zu der heißen Lösung setzt man 20 *ccm* 0,05 n-Bariumchlorid-Lösung (entsprechend 10 *ccm* 0,1 n-Lösung) und kocht weitere 2 Minuten. Nach dem Abkühlen setzt man 1 *ccm* Phenolphthaleinlösung zu, neutralisiert und titriert mit Kaliumpalmitat (Verbrauch = n). Der Sulfatgehalt ergibt sich dann aus der Gleichung:

$$SO_4'' = (b + 10 - n) \cdot 0{,}048.$$

Neue Bestimmungsmethoden für das Kalium-Ion, das Eisen III-Ion und das Magnesium-Ion in der Wasseranalyse schlägt H. F. Kuisel[1]) vor. Das Kalium bestimmt der Verfasser in der Weise, daß er es nach Austreiben des Ammoniaks als Kalium-Kobaltinitrit fällt, den abfiltrierten Niederschlag nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mit Kaliumpermanganat im Überschuß versetzt und den Überschuß mit Oxalat zurücktitriert. Gleichzeitig werden Kontrollbestimmungen mit bekannten Kaliumgehalten vorgenommen. Als Indikator wird Ferrophenantrolin verwendet. Zur Bestimmung des dreiwertigen Eisens benutzt Kuisel die Rhodanidfärbung, die mit Essigester ausgeschüttelt wird. Die Essigesterschicht wird für sich colorimetriert. Zur Magnesiumbestimmung verwendet der Verfasser die Magnesiumoxychinolinfällung unter Einhaltung bestimmter Hydroxyl-Ionen-Konzentrationen.

Zur Bestimmung von Cyanidspuren in Wasser empfehlen A. E. Childs und W. C. Ball[2]) die Phenolphthalin- und die Silbernitratprobe. Beide Proben sind zwar nicht spezifisch für Cyanide, aber äußerst empfindlich. Dagegen sind die Berlinerblauprobe und die Rhodanidprobe spezifisch jedoch weniger empfindlich. Die Phenolphthalinprobe beruht darauf, daß in kalter, alkalischer Lösung Phenolphthalin in Gegenwart von Cyaniden durch Cuprisalz zu Phenolphthalein oxydiert wird. Die Bestimmung wird in folgender Weise vorgenommen. 10 *ccm* einer 1%igen wäßrigen Phenolphthalinlösung, die auf 100 *ccm* 20 *ccm* einer 1%igen Natronlaugelösung enthält, werden mit einer 2½%igen Glycerinlösung auf 50 *ccm* verdünnt. Die filtrierte Lösung wird in einer Glasstöpselflasche aufgehoben. Zu einer bestimmten Menge der Cyanidlösung gibt man 1 *ccm* der obigen Mischung, 5 Tropfen 1%ige Natronlauge und füllt mit destilliertem Wasser auf 10 *ccm* auf. Die entstandene Rotfärbung wird mit derjenigen von Standardlösungen verglichen. Noch 0,0005 *mg* Blausäure in 10 *ccm* Wasser sind auf diesem Wege nachweisbar. — Bei der Silbernitratprobe versetzt man ein bestimmtes Volumen

[1]) Helv. Chimica Acta **18**, 896 (1935). — [2]) Analyst **60**, 294 (1935).

des aus dem zu untersuchenden Wasser gewonnenen Destillates mit 5 Tropfen Ammoniak und 3 Tropfen Silbernitratlösung. Man säuert dann mit 1 *ccm* Salpetersäure an und bringt mit destilliertem Wasser auf 10 *ccm*. Nach dem Mischen vergleicht man gegen in gleicher Weise gewonnene Standardlösungen. Die Grenzkonzentration, bei der noch ein Opalescenz auftritt, liegt bei 0,005 *mg* in 10 *ccm* Wasser.

Zur Bestimmung von Zink in Wasser empfiehlt W. R. G. Atkins[1]) die Verwendung von Natriumdiäthyldithiocarbamat. Anläßlich der Untersuchung eines Wassers auf Kupfer mit Hilfe desselben Reagenses[2]) stellte der Verfasser in einem Wasser starke Trübungen fest, die auf Zink zurückzuführen waren. Noch 0,06 *mg* Zink waren mit Hilfe des Reagenses nachweisbar. Zur Untersuchung verwendet der Verfasser 10 *ccm* einer 0,1%igen wäßrigen Lösung von Natriumdiäthyldithiocarbamat auf 100 *ccm* des zu untersuchenden Wassers. Der Trübungsgrad kann mit einer aus einer Standardzinklösung gewonnenen Mischung ermittelt werden. Im Gegensatz zu Blei verschwindet bei Zink die Trübung in ammoniakalischer Lösung. Die Bestimmung des Zinks nach dieser Methode ist möglich in Mengen von 0,05—25 *mg* Zink im Liter.

Die Methoden zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff in Wasser hat A. Hemmeler[3]) einer kritischen Prüfung unterzogen. Folgende Versuchsanordnung hält er für am zweckmäßigsten: In eine 100—400 *ccm*-Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel gibt man einige *ccm* einer 10—20%igen Cadmiumsalzlösung und füllt dann mit dem zu untersuchenden Wasser bis zum Stopfen auf. Der auftretende, aus Cadmiumsulfid und Cadmiumcarbonat bestehende Niederschlag wird teils durch Dekantieren, teils auf dem Filter ausgewaschen. Man bringt dann den Niederschlag in die Flasche zurück und gibt nach Zusatz von etwas destilliertem Wasser und nach dem Zerkleinern des Filters einen Überschuß von 0,02—0,1 n-Jodlösung zu. Man schüttelt dann $^1/_4$ Stunde und titriert schließlich den Jodüberschuß zurück.

Zur Bestimmung des Silbergehaltes von mit Silber oder Silberverbindungen entkeimten Flüssigkeiten (Wasser) empfiehlt die Chlorator-Gesellschaft m. b. H.[4]) ein Verfahren, das auf einem schweizerischen Patent beruht: 100 *ccm* Wasser werden mit 2 *ccm* 20%iger Seignettesalzlösung und hierauf mit 2 *ccm* 10%iger Ammoniumchloridlösung versetzt. Nach Zusatz von 0,1 *ccm* einer 20%igen Natriumsulfidlösung wird die entstehende, vom Silber herrührende Färbung colorimetriert.

H. Pilwat[5]) hat die Methoden von L. W. Winkler[6]) und G. Alsterberg[7]) zur Sauerstoffbestimmung in Bachwasser, Seewasser miteinander verglichen; außerdem hat er einige Versuche mit destilliertem Wasser angestellt. Bei wenig verunreinigtem Seewasser ist

[1]) Analyst **60**, 400 (1935). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **81**, 138 (1930). — [3]) Industria chimica **9**, 894 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3454 (1935). — [4]) Schwz. P 171766 (1923); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3455 (1935). — [5]) Angew. Chem. **48**, 338 (1935). — [6]) Diese Ztschrft. **53**, 665 (1914). — [7]) Biochem. Ztschrft. **159**, 36 (1925); **170**, 30 (1926); vergl. diese Ztschrft. **90**, 240, 246 (1932).

die Winkler-Methode vorzuziehen. In Süßwasser, das nur wenig verunreinigt ist, sind die Winkler-Methode und unter gewissen Bedingungen das Alsterberg-Verfahren gleichwertig. In stark verunreinigtem Wasser ist vermutlich die Alsterberg-Methode überlegen.

Mit der Bestimmung von Phenolspuren in Oberflächenwasser hat sich F. Folpmers[1]) befaßt. Zur Destillation verwendet man den in Abb. 14 wiedergegebenen Apparat. Aus 500 *ccm* destilliert man innerhalb von 20 Minuten 200 *ccm* ab. 25 *ccm* des Destillates werden in schmelzendem Eis auf 0° gekühlt und mit 1,5 *ccm* Diazoreagens (siehe unten) versetzt. Nach dem Mischen setzt man 1,5 *ccm* Sodalösung von 0° (143 *g* $Na_2CO_3 . 10\,H_2O$ in 1 *l*) zu und mischt wieder. Hierauf wird gegen Standardlösungen colorimetriert. Das Diazoreagens wird wie folgt gewonnen: 140 *mg* p-Nitranilin werden in 30 *ccm* n-Salzsäure aufgelöst, nun fügt man 100 *ccm* Wasser zu und kühlt auf 0—3° ab. Alsdann setzt man anteilweise eine Lösung von 75 *mg* Natriumnitrit in 10 *ccm* Wasser zu. Die Diazolösung ist bei 0—3° einige Wochen haltbar.

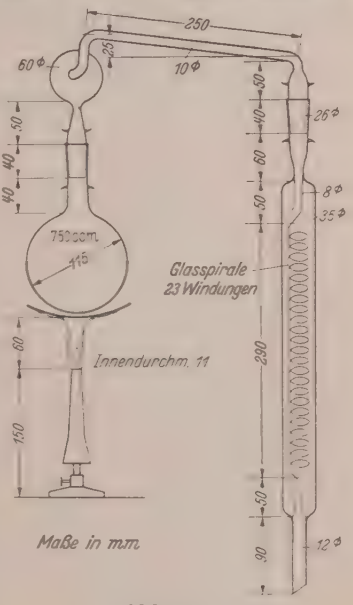


Abb. 14.

Zur Bestimmung der freien Kohlensäure in humushaltigen weichen Wässern bedient sich Y. Kauko[2]) einer Methode, die auf der Austreibung der freien Kohlensäure durch einen Gasstrom beruht. Bei solchen Wässern kann man die freie Kohlensäure nicht direkt nach R. Czensny[3]) mit Natriumcarbonat titrieren, da die Humusstoffe ebenfalls saure Reaktion zeigen. Kauko bestimmt den Titrationswert vor und nach dem Austreiben des freien Kohlendioxyds. Er hat Versuche darüber angestellt, inwieweit beim Durchleiten eines Gasstromes durch Wässer, welche Bicarbonate enthalten, letztere zersetzt werden und Kohlendioxyd abgeben. Dieser Betrag ist abhängig von der Härte, wächst mit ihr und ist abhängig von dem vorhandenen freien Kohlendioxyd und wird durch es herabgedrückt. Bei weichen Wassern ist er deshalb sehr klein. Der Verfasser gibt einen besonderen Apparat an, mit welchem er einen kohlendioxydfreien Gasstrom unter Umrühren mit erheblicher Geschwindigkeit in das Wasser einleitet. R. Strohecker.

[1]) Chem. Weekbl. **31**, 330 (1934). — [2]) Ann. Acad. Scient. Fennicae A **39**, 3 (1934); vergl. hierzu diese Ztschrft. **102**, 393 (1935). — [3]) Diese Ztschrft. **58**, 1 (1919).

Zur getrennten Bestimmung von Arsenwasserstoff und Phosphorwasserstoff in der Luft haben W. G. Gurewitsch und B. A. Raschkowan[1]) eine Methode ausgearbeitet, die auch die Bestimmung kleiner Mengen beider Gase nebeneinander gestattet. Die von M. Wilmet[2]) angegebene Methode ist nur zur Bestimmung größerer Mengen dieser Gase geeignet, während die folgende colorimetrische Methode die Bestimmung auch kleiner Mengen gestattet und auf der Bildung der Blaufärbung durch Arsenmolybdänsäure[3]) und auf der der Phosphormolybdänsäure beruht.

Als Standardvergleichlösungen dienten solche, die, sowohl zur Bestimmung des Phosphorwasserstoffs als auch des Arsenwasserstoffs gleichmäßig hergestellt wurden. Dazu wurden chemisch reines Arsenpentoxyd und Monokaliumphosphat in Wasser gelöst, die Lösungen mit einem Reduktionsmittel versetzt und zur Trockne eingedampft. Der Überschuß des Reduktionsmittels wurde durch schwache Oxydation oder durch Eindampfen entfernt. Die Rückstände wurden dann in Wasser gelöst und in den Lösungen die Substanzen colorimetrisch bestimmt. Die so hergestellten Standardlösungen enthielten 0,005—0,010 *mg* in 2 *ccm*, berechnet auf PH_3 oder AsH_3, und sollen in ihrer Dosierung um 7% untereinander abweichen.

Als bestes Reduktionsmittel für As_2O_5 erwies sich Kaliumbromid in salzsaurer Lösung. Dasselbe reduziert die Arsensäure vollständig ohne die Phosphorsäure anzugreifen, selbst wenn die Salzsäurekonzentration recht hoch ist. Die Resultate der Versuche sind in einer Tabelle wiedergegeben. Ebenso ist aus den Tabellen zu ersehen, daß die PH_3-Bestimmung selbst bei Mengenverhältnissen von AsH_3 und PH_3, die zwischen 10 und 200 schwanken, recht genau ist. Die Reduktion der Arsensäure bei der Bestimmung von Phosphorwasserstoff neben Arsenwasserstoff wurde in der Weise ausgeführt, daß zu der zu untersuchenden Lösung 1 *ccm* einer 12%igen Kaliumbromidlösung zugegeben und zur Trockne verdampft wurde. Der trockene Rückstand wurde dann 2mal mit je 5 *ccm* Salzsäure aufgenommen und wieder zur Trockne gebracht, dann in einer abgemessenen Menge Wasser gelöst und die Phosphorsäure colorimetrisch bestimmt. Nach den Versuchen wurde selbst bei Anwendung von 11,6 n-Salzsäure (35%iger) keine Reduktion der Phosphorsäure bemerkt.

Zur Bestimmung neben Phosphorsäure wurde die Arsensäure mit Zink und Schwefelsäure in einem hierfür zusammengestellten Apparat zu Arsenwasserstoff reduziert und dieser durch kleine Waschflaschen mit Salpetersäure (D 1,4) gesaugt, worauf noch 2—3 *l* Luft durch die Apparatur gesaugt wurden. Die Salpetersäure wurde in eine Porzellanschale gespült, zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Arsensäure colorimetrisch bestimmt. Aus der im Original mitgeteilten Tabelle ersieht man, daß sich bei dieser Behandlung kein Phosphorwasserstoff bildet.

[1]) Journ. allg. Chem. (russ.) **5**, 1317 (1935). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **80**, 145 (1930). — [3]) Journ. allg. Chem. (russ.) **5**, 675 (1935).

Zur getrennten Bestimmung von Phosphorwasserstoff und Arsenwasserstoff geben die Verfasser den von ihnen zu ihren Versuchen gebrauchten Apparat an. Sie fangen das Gasgemisch oder die zu prüfende Luft in einer Flasche über gesättigter Kochsalzlösung auf, bringen dann ein bei Normaldruck gemessenes Volumen des Gemisches in einen Kolben, geben 20—30 *ccm* konz. Salpetersäure (D 1,4) zu, schütteln gut um und lassen über Nacht stehen. Zur Bestimmung entnimmt man eine gemessene Menge der Salpetersäure, bringt sie zur Trockne, dampft den Rückstand noch 2mal mit destilliertem Wasser ein und löst ihn dann in einer abgemessenen Menge Wasser. Diese Lösung teilt man in zwei Teile; in dem einen reduziert man die Arsensäure mit Kaliumbromid — wie oben beschrieben — und colorimetriert darin die Phosphorsäure. In der anderen Hälfte bestimmt man dann die Arsensäure in der oben angegebenen Weise. W. Dehio.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Von

K. Fresenius. W. Dehio.

Textilien. Für die Bestimmung von Calciumseifen auf Textilfasern hat B. H. Gilmore[1]) eine Methode ausgearbeitet, welche zur Erfassung der auf Textilien verbliebenen Kalkseifenmengen das mit Calciumoleat getränkte Gewebe zunächst mit destilliertem Wasser auswaschen und hierauf mit absolutem Alkohol, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff extrahieren läßt; sodann wird der Calciumgehalt von Extrakt und extrahiertem Gewebe bestimmt. Mit Alkohol wurden 5,96, mit Benzol 8,9, mit Tetrachlorkohlenstoff 9,08 *mg* Ca gelöst; die drei Lösungsmittel ergaben übereinstimmende Werte in bezug auf Gesamt-Calcium und Gesamtfettsäuren. Bei der Extraktion von je 1 *g* Calciumstearat nahmen auf: Benzol 47 *mg*, absoluter Alkohol 88,2 *mg*, Benzol-Alkohol (9:1) 225 *mg*, Isopropylalkohol 110 *mg*, Isopropyläther 56,6 *mg*. Das Verhältnis Fettsäure:Ca betrug im Alkoholextrakt 17,0, bei den anderen Lösungsmitteln 14—14,7. Zur Bestimmung des Calciums und der Fettsäuren in Textilstoffen wurden Extraktionsversuche mit Alkohol, Benzol und Benzol-Alkohol vorgenommen. Aus 5 *g* Mustern nahmen auf: Alkohol 121,2 *mg* (99 *mg* Fettsäuren, 5,3 *mg* Ca), Benzol 105 *mg* (91,8 *mg* Fettsäuren 5,3 *mg* Ca), Benzol-Alkohol 155 *mg* (137 *mg* Fettsäuren 8,4 *mg* Ca.) Für das Gesamt-Calcium wurden mit allen drei Lösungsmitteln 11,35—11,7 *mg* gefunden, für die Gesamtfettsäuren 131,6 –142,4 *mg*. Für die Extraktion ist demnach Benzol-Alkohol das geeignetste Mittel.

Über die Feuchtigkeitsbestimmung in roher, abgekochter und beschwerter Seide hat M. Weilenmann[2]) Untersuchungen angestellt; er kritisiert die üblichen Methoden: 1. in einem gewöhnlichen Trockenapparat bei Temperaturen über 100° C, 2. Apparat, Prinzip der

[1]) Americ. Dyestuff Reporter **23**, 642, 652 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3361 (1935). — [2]) Rev. gén. Mat. Color. Teint. Impress. Blanchim. Apprêts **38**, 150 (1935).

Bureaux zum Konditionieren der Seide; diese Apparate sind sehr kostspielig und erfordern große Materialmengen zur Untersuchung. 3. Die von A. Weltzien von der Textilforschungsanstalt zu Krefeld empfohlene Methode, die eine Art „Trockenpistole" benutzt, in welcher im Vakuum in Gegenwart von Phosphorpentoxyd bei über 100° C gearbeitet wird. H. J. Fuchs und J. Brüggemann[1]) geben einen vervollkommneten Apparat auf gleichem Prinzip an, welcher sich besonders hygroskopischer Substanzen bedient. 4. Verfahren der Entwässerung mittels Übertreibens mit Kohlenwasserstoff- oder gechlorten Kohlenwasserstoffdämpfen. Da es sowohl der Wissenschaft als auch der Technik vor allem auf Raschheit und Billigkeit ankommt, so haben die Verfasser die Methoden 1 und 3 verglichen. Methode 1 mußten sie bald verlassen, weil der Apparat schwer zu regeln war und die Verwendung von Proben in stets wechselnden Gewichtsmengen zu Unsicherheiten führte, doch erkannten sie, daß Konstanz der Temperatur die Grundbedingung übereinstimmender Resultate ist, daß man die Menge der Muster gleichmäßig — bei etwa 1 *g* — halten muß, daß nach dem Abkühlen im Exsiccator, der mit Phosphorpentoxyd zu beschicken ist, die Pause zwischen Herausnehmen und Wägen stets 10 Minuten zu betragen hat, daß man sich endlich eines automatischen Temperaturreglers bedienen muß, der höchstens $\pm$ 2° C Wärmeschwankung haben darf. Bei Methode 3 (Weltzien) muß besonders beachtet werden, daß keine Spur Feuchtigkeit bei Gelegenheit des Wiedereinströmens der Luft nach dem Evakuieren mit eintritt: man muß die Luft vor ihrem Eintritt durch 2 Flaschen mit konz. Schwefelsäure und eine Trockenflasche mit Phosphorpentoxyd gehen lassen, ehe sie in die Trockenpistole eintritt. In der Trockenpistole ist die Aufnahmeflasche für das Muster so eingesetzt, daß beim Herausnehmen nur rasch der Deckel aufzusetzen ist und ein Umfüllen des Musters vermieden wird. Das in der Pistole befindliche Phosphorpentoxyd ist öfters durchzumischen und von Zeit zu Zeit zu erneuern. Als beste Temperatur hat sich die von 80° C bewährt. In beigefügten Tabellen, die im Original eingesehen werden müssen, sind die Resultate von Parallelbestimmungen nach beiden Methoden zusammengestellt. Die Differenzen, welche 0,41% nicht überschritten, fanden sich meist nur da, wo in der Seide irgendwelche flüchtige Substanzen in wesentlichen Mengen vorkommen. Zwischen der Feuchtigkeit der Luft und der des Gewebes bildet sich ein Gleichgewichtszustand, der eine spezifische Eigenart des Gewebes ist und zweifellos einen Einfluß auf die physikalischen und selbst auf die chemischen Eigenschaften des Gewebes hat, besonders bei erhöhter Temperatur. Um festzustellen, ob die so für die Feuchtigkeit ermittelten Zahlen auch wirklich allein dem Wassergehalt zuzuschreiben sind, hat der Verfasser reines Fibroin, ausgekochte, in warmem destillierten Wasser gewaschene, 6 Tage an der Luft getrocknete und dann bei nur 20° C im Vakuum über Phosphorpentoxyd und daneben bei erhöhter Temperatur getrocknete Seide untersucht. Die Resultate zeigten, daß nach beiden Methoden bequem die Faserfeuchtigkeit bestimmt werden

[1]) Chem. Fabrik **7**, 303 (1934).

kann. Die kleine Differenz, die zwischen den Resultaten bei hoher und bei normaler Temperatur auftritt, zeugt nur von der Hartnäckigkeit, mit der die letzten Feuchtigkeitsspuren festgehalten werden. Der Verfasser ist versucht, dieser Feuchtigkeit den Namen „Konstitutionswasser" beizulegen, welches durch seine Menge einen „Index der Beladung" anzeigt, so daß bei einer schon lange beschwerten Seide der Lagerungsverlust nicht nur dem Wasserverlust zuzuschreiben ist. Über die Beziehungen zwischen Wassergehalt und physikalischen Eigenschaften, Elastizität und Festigkeit wird bemerkt, daß ein Einfluß der Temperatur auf das Aufblähen der Seide besteht, daß beschwerte Seide mehr Wasser enthält wie Rohseide von gleicher relativer Feuchtigkeit. Die totale Elastizität ist bei 65% relativer Feuchtigkeit die höchste; über diesem Feuchtigkeitsgrad verringert sie sich etwas, während sie darunter stark abfällt, besonders wenn sie unter 30% sinkt, während die Feuchtigkeit die Festigkeit kaum beeinflußt. Die Elastizität der Seide erleidet diese Einbuße, welche wahrscheinlich auf eine Peptonisierung zurückzuführen ist, wenn die Seide mehrere Tage einer Temperatur von 75—90° C ausgesetzt wird. Der Einfluß auf beschwerte Seide ist noch empfindlicher und hängt von der Natur des Beschwerungsmittels ab, wahrscheinlich infolge eines auf dieses zurückzuführenden zersetzenden Einflusses. Die Parallele mit ähnlichem Verhalten der Wolle wird hervorgehoben. Die beigefügten Analysentabellen, welche im Original einzusehen sind, zeigen gute Übereinstimmung; innerhalb der verschiedenen Sorten schwanken sie nur zwischen —0,27 und +0,64%. K. Fresenius.

Zur Bestimmung des Schwefels in Koks und Anthrazit durch Verbrennung im Sauerstoffstrom[1]) haben E. J. Vogelsohn, N. W. Kalmykowa und M. W. Ponikarowskich[2]) eine längere Arbeit veröffentlicht, in der sie die Methode nach J. Kassler[3]) zur Anwendung in Fabrikslaboratorien empfehlen. Als Oxydationsmittel kann sowohl Wasserstoffsuperoxyd als auch Jod angewendet werden. Sie empfehlen die Methode besonders für Fabrikslaboratorien, die derartige Untersuchungen als Massenanalysen auszuführen haben. Auch A. T. Sweschnikow und E. W. Smirnowa[4]) schlagen dieselbe Methode vor, sie finden aber, daß man bei derartigen Bestimmungen den Mittelwert des Sulfatschwefels in den verschiedenen Kokssorten feststellen sollte, da der Sulfatschwefel der Asche dabei nicht mitbestimmt wird. Nach ihren Erfahrungen ist der Gehalt an Sulfatschwefel in den verschiedenen Kokssorten, je nach ihrer Herkunft, eine ziemlich konstante Größe; es genügt daher, den Mittelwert aus einer Anzahl Bestimmungen zu nehmen.
W. Dehio.

Zur Bestimmung der Kohlensäure im Sand haben A. T. Sweschnikow und E. W. Smirnowa[5]) verschiedene Methoden nachgeprüft und

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **99**, 76 (1934); **101**, 438 (1935). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 521 (1935). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **99**, 76 (1934). — [4]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 591 (1935). — [5]) Betriebslaboratorium (russ.) **4**, 585 (1935).

die besten Resultate bei nachfolgendem Verfahren erhalten. Man zersetzt den Sand in einem Kolben, aus dem man zuvor die Luft durch Sauerstoff verdrängt hat und der mit einer Apparatur nach Wurtz verbunden ist, mit verdünnter Schwefelsäure (1:5), kocht 5 Minuten und leitet so lange einen lebhaften Sauerstoffstrom durch, bis das Eudiometer mit dem Gemisch $O + CO_2$ gefüllt ist. Dann stellt man den Nullpunkt fest, leitet das Gasgemisch durch Kalilauge und nochmals Sauerstoff durch die Apparatur und diesen dann wieder durch Kalilauge. Den übriggebliebenen Sauerstoff mißt man zuletzt im Eudiometer zurück und berechnet aus der Volumabnahme den Kohlensäuregehalt der Probe unter Berücksichtigung von Temperatur und Luftdruck.

Da das Eudiometer für % C graduiert ist, erhält man den %-Gehalt der Substanz an CO_2 durch Division durch 0,273 und durch die Einwage. Die an Proben von $KHCO_3$ und $BaCO_3$ ausgeführten Versuche ergaben bei $KHCO_3$ Abweichungen von höchstens —0,08 bis +0,06% und bei $BaCO_3$ von —0,03 bis +0,01% vom theoretisch berechneten Gehalt.

W. Dehio.

Über die Verwendung des Raman-Effektes in der analytischen Chemie.

Die Analyse von Kohlenwasserstoff-Gemischen unter Berücksichtigung technischer Produkte.

Von

Josef Goubeau.

Aus dem Chemischen Institut der Bergakademie Clausthal.

[Eingegangen am 8. November 1935.]

Da sich die Raman-Spektren organischer Substanzen bei geringen Unterschieden im Molekülbau eindeutig unterscheiden, so bieten sie die ausgezeichnete Möglichkeit, analytische Aufgaben mit ihrer Hilfe zu lösen. Besonders günstig erweist sich dabei die Tatsache, daß das Raman-Spektrum eines Gemisches durch Übereinanderlagerung der Einzelspektren der Gemischbestandteile entsteht[1]). Gelegentlich wurden auch bereits qualitative Untersuchungen mit Hilfe des Raman-Effektes ausgeführt, wie der Nachweis von Äthylenverbindungen in Cyclopropanen[2]), von Styrol in Äthylbenzol[3]), von p-Xylol in m-, bezw. o-Xylol[4]) oder die Prüfung der Zusammensetzung von Terpen-Kohlenwasserstoff-Gemischen[5]), bezw. Hexangemischen[6]). Dabei ergab sich übereinstimmend eine untere Nachweisgrenze von ungefähr 0,1—1 Vol.-%.

In einer früheren Mitteilung konnte gemeinsam mit L. Birckenbach[4]) gezeigt werden, daß das Raman-Spektrum in einfacher Weise auch zu quantitativen Bestimmungen herangezogen werden kann unter Benutzung der Linienintensitäten. Dabei wurden als besonders überzeugendes Beispiel Mischungen der drei isomeren Xylole gewählt. Die Ergebnisse dieser Versuche waren so erfolgversprechend, daß im folgenden unternommen wurde, die Methode weiter auszubauen. Es wurde versucht, ein

---

[1]) A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch, Physik. Ztschrft. **31**, 514 (1930). — [2]) R. Lespieau M. Bourguel und R. L. Wakeman, Compt. rend. **193**, 238 (1931). [3]) J. Weiler, Verhandlg. Deutsch. Physik. Ges. **13**, 5 (1932). — [4]) L. Birckenbach und J. Goubeau, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **65**, 1140 (1932). — [5]) G. Dupont, Rev. Chim. ind. Monit. sci. Quesneville **43**, 90 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1897 (1934); Chim. et Ind. **27**, 630 (1932); G. Dupont, P. Daure, J. Allard und J. Lévy, Bull. Inst. Pin [2] 1931, S. 271, 1933, S. 249; 1934, S. 1, 32. — [6]) A. Andant, P. Lambert und J. Lecomte, Compt. rend. **198**, 1316 (1934).

Analysenverfahren auszuarbeiten, das ganz allgemein erlaubt, flüssige Gemische beliebiger Substanzen quantitativ zu erfassen, vorausgesetzt, daß sie farblos sind. Dabei wurden fast ausschließlich die verschiedenen Arten von Kohlenwasserstoffen — Paraffine, Cycloparaffine, Olefine, Aromaten — berücksichtigt, da als erste praktische Verwendung die Analyse von technischen Kohlenwasserstoffgemischen — Treibstoffgemischen — geplant ist. Nachdem sich nach langwierigen Vorarbeiten die Brauchbarkeit der Methode für alle möglichen künstlichen Kohlenwasserstoffgemische ergeben hatte, wurde schließlich versucht, die Methode auf technische Produkte zu übertragen.

Versuchsanordnung.

Zu den Versuchen stand der lichtstarke Glasspektograph für Physiker der Firma Zeiss zur Verfügung mit einer Kamera von 120 *mm* Brennweite und einer Lichtstärke 1:1,9, eine Versuchsanordnung, die sich wegen der geringen Belichtungszeiten, die sie erlaubte, als besonders wertvoll erwies. Die Gefäße für die Streuflüssigkeit waren cylindrische, mit planparallelen Platten verschlossene Röhren mit aufgeschmolzenem Kühlmantel und einem seitlich angebrachten Einfüllstutzen. Als Lichtquelle diente eine Heraeus-Hg-Quarzlampe Type G 6.

Für die Aufnahmen kamen „Phototechnische Platten B" — „Normal" — (Agfa) zur Anwendung, deren Entwicklung gleichmäßig bei 18° und 4 Minuten Dauer erfolgte, um einigermaßen vergleichbare Schwärzungen für die Intensitätsbestimmungen zu erzielen. Auch bei allen übrigen Operationen wurde möglichste Gleichheit der Bedingungen angestrebt.

Das Ausmessen der Spektren erfolgte mit einem Meßmikroskop von Zeiss unter Benutzung der Hg-Linie 3983 Å als Nullpunkt. Nicht zu vermeidende Temperaturschwankungen veränderten die Dispersion des Spektrographen und dadurch auch die Lage der Linien. Deshalb wurden alle Spektren auf eine willkürlich gewählte Normaldispersion korrigiert, wobei sich die Größe der Korrektur aus der Abweichung der Hg-Linie 4916 Å von ihrer Normallage ergab. Die Korrektur wurde gleichmäßig auf den Bereich 3983—4916 Å verteilt.

Vorbereitung der Analysensubstanz.

Große Aufmerksamkeit mußte der Streuflüssigkeit — der zu analysierenden Mischung — gewidmet werden. Geringe Verunreinigungen, die häufig durch bloßes Stehenlassen an der Luft oder im Licht sich bilden, verursachen durch ihre Fluorescenz eine Störung der Intensitätsverhältnisse und verhindern dadurch nur zu leicht eine quantitative Auswertung des Raman-Spektrums. Aus diesem Grunde mußte ein Vorbereitungsverfahren für die zu untersuchenden Proben angestrebt werden, das mit großer Sicherheit stets Proben lieferte, mit denen gleichartige Spektren

erzielt werden konnten. Eine restlose Lösung dieses Problems bedeutet die Beseitigung der Hauptschwierigkeit, welche der quantitativen Auswertung der Raman-Spektren entgegensteht. Das im folgenden näher beschriebene Verfahren ergab bei allen künstlich zusammengestellten Gemischen Analysenproben, welche fast ausnahmslos verwertbare Aufnahmen lieferten; bei den später untersuchten technischen Produkten dagegen versagte es, weshalb bei diesen ein anderer Weg eingeschlagen werden mußte, wie weiter unten ausgeführt wird.

Reinste Substanzen von E. Merck und C. A. F. Kahlbaum wurden in einer vollständigen Glasapparatur mit reichlichem Vor- und Nachlauf destilliert. Aus den Mittelfraktionen wurde dann das Gemisch hergestellt, das nochmals unter Ausschluß von Feuchtigkeit, ohne Gummi- oder Schliffverbindung, quantitativ destilliert wurde mit Hilfe eines Wasserbades, um dabei jegliche Überhitzung zu vermeiden. Bestandteile, welche über 100° übergingen, wurden bei vermindertem Druck (400—500 *mm* Hg) destilliert, wobei die Vorlage mit Eis-Kochsalz stark gekühlt wurde, um Verluste durch Verdunstung zu verhindern. Bei vorsichtigem Arbeiten wurden die 40 *ccm* der Mischung, welche zur Destillation gebracht wurden, vollständig in der Vorlage erhalten. Durch einen seitlich an der Vorlage angebrachten Schliff, der auf den Einfüllstutzen des Aufnahmegefäßes paßte, konnte das Gemisch in dasselbe eingefüllt werden. Ein geringer bräunlicher Rückstand im Kolben war nur selten zu beobachten.

Bestimmung der Intensitäten der Raman-Linien.

Die Messung der Linienintensitäten erfolgte ohne besondere optische Hilfsmittel: sie beruht auf der Grenze der Sichtbarkeit der Linien. Eine Reihe von Spektren mit steigenden Belichtungszeiten wurde untereinander aufgenommen: zur Bestimmung der Intensität einer Linie wurde dann verfolgt, bis zu welchem Spektrum sie noch sichtbar ist.

Während wir uns in der früheren Arbeit mit 7 Intensitätsgraden begnügt hatten, wurden im Rahmen dieser Arbeit 15 Intensitätsgrade gewählt. Die 15 Aufnahmen wurden nacheinander gemacht und beanspruchten zusammen ungefähr 1 Stunde Belichtungszeit, bei folgenden Einzelbelichtungszeiten, die nach einer geometrischen Reihe ansteigen: 15″ (15), 20″ (14), 27″ (13), 36″ (12), 48″ (11), 1′05″ (10), 1′27″ (9), 1′56″ (8), 2′35″ (7), 3′27″ (6), 4′38″ (5), 6′13″ (4), 8′20″ (3), 11′10″ (2) und 15′00 (1). Die in den Klammern angeführten Zahlen bedeuten die Intensitätsgrade (abgekürzt I. Gr.). Eine Linie erhält demnach den Intensitätsgrad 15, wenn sie bereits im Spektrum von 15 Sekunden Belichtungszeit sichtbar ist und damit in allen folgenden 14; umgekehrt erhält eine Linie den Intensitätsgrad 1, wenn sie nur im Spektrum von 15 Minuten und sonst in keinem sichtbar ist. Das gleiche gilt für alle dazwischenliegenden Spektren.

Zur Messung der Intensität einer Linie wird diese im Fadenkreuz des Mikroskops im letzten Spektrum (15 Minuten Belichtungszeit) eingestellt, daraufhin wird der Mikroskoptisch senkrecht zum Spektrum verschoben, so daß die einzelnen Spektren nacheinander durchs Blickfeld kommen, die zu messende Linie immer im Fadenkreuz, und es wird nun gezählt, in wie viel Spektren die Linie sichtbar ist. Diese Zahl ist dann ihr Intensitätsgrad. Auf diese Weise läßt sich sehr rasch Linie auf Linie eines Spektrums durchmessen.

Es soll gleich hier auf eine Fehlermöglichkeit hingewiesen werden, die sich aus dieser Reihenfolge von Einzelaufnahmen ergibt, einen Fehler, der sich bei den Aufnahmen an technischen Produkten sehr störend bemerkbar machte. Voraussetzung ist, daß die Streufähigkeit der Substanz während der 15 Aufnahmen sich nicht verändert, so daß die Intensitäten mit steigenden Belichtungszeiten dem Schwarzschildschen Gesetz entsprechend anwachsen. Zersetzt sich nun ein Gemisch durch die Lichteinstrahlung unter Bildung fluorescierender Verunreinigungen, so erfolgt die Zunahme der Intensitäten nicht mehr normal, sondern Untergrund und Linien wachsen um unbekannte und wechselnde Beträge. Derartige Aufnahmen sind selbstverständlich unbrauchbar für quantitative Bestimmungen.

Korrektur der Intensitäten.

Als erste Hauptaufgabe mußten zunächst die Spektren der Reinsubstanzen mit Intensitätsgraden gemessen werden und dann folgte als zweite Aufgabe die Feststellung der Linienintensitäten in Abhängigkeit von der Konzentration. Dazu war es notwendig, zu wissen, wie weit die Intensitätsgrade reproduzierbar sind und wie groß die dabei erreichbare Genauigkeit ist.

Zu diesem Zweck wurde zunächst an Benzol, Toluol usw. eine Reihe von Aufnahmen unter genau gleichen Bedingungen gemacht und ausgemessen. In der Mehrzahl der Fälle zeigten die Aufnahmen gute Übereinstimmung. Gelegentlich jedoch ergaben sich ohne erkennbare Gründe stärkere Abweichungen — größer als 1 I. Gr. Die Ausmessung derartiger Aufnahmen ließ erkennen, daß sie gleichmäßig stärker oder schwächer geschwärzt sind als der Plattendurchschnitt. Da einerseits solche Abweichungen im Verfolg der Arbeit immer wieder auftraten und andererseits alle Aufnahmen unter sich geringe Schwankungen aufwiesen, wahrscheinlich bedingt durch Verschiedenheiten der schwer kontrollierbaren Streuflüssigkeit, so erschien es wünschenswert, diese Fehlerquelle durch eine Korrektur zu beseitigen.

Eine Möglichkeit dazu bot das Quecksilberspektrum, dessen Änderung allem Anschein nach der des Raman-Spektrums parallel geht. Deshalb wurden die Intensitäten der Quecksilberlinien zur Kontrolle mitgemessen.

Dabei durften nur solche Linien berücksichtigt werden, deren Intensitäten von der gleichen Größenordnung sind wie jene der zu messenden Raman-Linien. Als brauchbar erwiesen sich 3983, 4024, 4140, 4313, 4386 und 4960 ÅE. Da sich aus zahlreichen Aufnahmen die Annahme bestätigte, daß die Intensitätsänderungen der Raman-Spektren und die der Quecksilberlinien parallel gehen — vorausgesetzt, daß es sich um Aufnahmen optisch leerer Flüssigkeiten handelt — so konnten die Quecksilberlinien als „Schwärzungsmarken" benutzt werden. Durch Mittelbildung über ungefähr 200 Aufnahmen ergaben sich für diese Quecksilberlinien folgende mittlere Intensitätsgrade: 3983 (11,5), 4024 (5,0), 4140 (7,0), 4313 (10,0), 4386 (10,0), 4960 (9,0).

Die Korrektur wird so vorgenommen, daß zunächst die Abweichung jeder einzelnen Quecksilberlinie von ihrem Mittelwert festgestellt wird. Dann werden die Linien in Gruppen zu dreien und vieren zusammengefaßt und die mittlere Abweichung einer solchen Gruppe dient als Korrektur für die dazwischenliegenden Raman-Linien. Eine Unterteilung des Spektrums in mehrere Bereiche erwies sich als günstig, da dadurch verschieden starke Absorption, z. B. bei Gelbfärbung, berücksichtigt und sogar kompensiert werden konnte.

In Tab. I ist ein Schema für die Berechnung der Korrektur einer Aufnahme von Toluol zusammengestellt. I_M ist der Mittelwert für die Intensität der betreffenden Quecksilberlinie, I_G ist der gemessene Wert; $I_M - I_G$ ergibt die Korrektur der Quecksilberlinien; K ist die daraus ermittelte Korrektur für die Raman-Linien, wobei die Klammern angeben, welche Quecksilberlinien zur Mittelbildung zusammengefaßt worden sind; die nächste Spalte gibt an, in welchem Bereich die Korrektur gültig ist, und die letzte enthält die Nummerierung der einzelnen Bereiche. Durch die Mittelbildung ist es möglich, die I. Gr. in Bruchteilen anzugeben, jedoch hat es keinen Sinn, die halben I. Gr. zu unterschreiten, da dies, wie später gezeigt wird, die erreichbare Genauigkeit darstellt.

Tabelle I.

ÅE	I_M	I_G	$I_M - I_G$	K	gültig von	Nr.
4960	9,0	11,0	— 2,0	— 2,5	4386—4960	1
4386	10,0	13,0	— 3,0	— 2,5	4313—4386	2
4313	10,0	13,0	— 3,0	— 2,5	4140—4313	3
4140	7,0	9,0	— 2,0	— 2,5	3983—4140	4
4024	5,0	7,0	— 2,0			
3983	11,5	15,0	— 3,5			

In Tab. II sind die Korrekturen von 4 Aufnahmen des Toluols zusammengestellt, wobei die Aufnahmen 1 und 2 als Beispiel für beträchtliche Korrekturen gewählt wurden, während 3 und 4 die Größe und Gleichmäßigkeit der Korrektur bei normalen Aufnahmen zeigen.

Tabelle II.

Nr.	Aufnahme 1	Aufnahme 2	Aufnahme 3	Aufnahme 4
1	— 2,5	— 2,5	+ 0,5	+ 0,5
2	— 2,5	— 3,0	+ 0,5	+ 0,5
3	— 2,5	— 3,5	0,0	0,0
4	— 2,5	— 3,5	+ 0,5	+ 0,5

Die mit Hilfe der Korrekturen berechneten I. Gr. stimmen viel besser untereinander überein als die unkorrigierten Werte. Dies zeigt sich am deutlichsten, wenn man die mittlere Abweichung von den Mittelwerten der Intensitäten errechnet. Sie beträgt für die 58 Linien des Toluols auf den 4 Aufnahmen unkorrigiert 1,2 I. Gr., korrigiert 0,5 I. Gr., während die entsprechenden Werte für 4 Benzolaufnahmen 0,5 bezw. 0,4 I. Gr. sind. Gerade das Beispiel der Toluolaufnahmen 1 und 2 zeigt eindeutig die Notwendigkeit, aber auch die Brauchbarkeit der eingeführten Korrektur. Erst dadurch war es möglich, alle Intensitätsmessungen auf die gleiche Grundlage zu beziehen, eine unerläßliche Notwendigkeit für die quantitativ analytische Auswertung. Auch die in einem folgenden Kapitel behandelte Abhängigkeit der Intensitäten von der Konzentration gewann dadurch an Sicherheit.

Es soll jedoch nicht verschwiegen werden, daß mit dieser Korrektur eine Fehlermöglichkeit in das Verfahren eingeschleppt wird. Das Quecksilberspektrum und das Raman-Spektrum entstehen durch verschiedene Arten der Streuung: Das erstere durch kohärente, das zweite durch inkohärente Streuung, deren gegenseitiges Intensitätsverhältnis nicht bestimmt ist. Vor allem besteht die Gefahr, daß der Anteil der kohärenten Tyndall-Streuung durch Trübungen in der Streuflüssigkeit stark erhöht wird; es wurde deswegen immer besonderer Wert darauf gelegt, optisch völlig klare Substanzen zur Aufnahme zu bringen. In Zweifelsfällen erfolgte eine Prüfung mit dem Nephelometer.

Diese Fehlerquelle wäre zu umgehen, wenn als Schwärzungsmarken nicht Quecksilberlinien, sondern Raman-Linien benutzt würden, wenn also zu der zu untersuchenden Substanz eine bestimmte Menge irgend einer Eichsubstanz zugemischt würde, z. B. 10% Tetrachlorkohlenstoff, der bei Kohlenwasserstoffgemischen besonders geeignet wäre, da seine Linien wenig mit Kohlenwasserstofflinien zusammenfallen. Bis jetzt wurde jedoch von dieser Art der Korrektur abgesehen, da die beschriebene mit

Hilfe der Quecksilberlinien allen bisher gestellten Ansprüchen vollauf genügte und da sie erlaubt, das gesamte Raman-Spektrum analytisch auszunutzen.

Die Raman-Spektren der Reinsubstanzen.

Es wurden im Laufe der Arbeit die Spektren von folgenden Substanzen aufgenommen: Benzol, Chlorbenzol, Toluol, o-, m-, p-Xylol, Cyclohexan, Cyclohexen, Methylalkohol, Äthylalkohol, n-Butylalkohol, Aceton, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylenchlorid, Isobutylchlorid und Petroleumbenzin. Die Spektren stimmten mit Ausnahme einiger schwacher Linien mit den Angaben in der Literatur überein, so daß es sich erübrigt, die einzelnen Daten anzugeben, da es nicht im Rahmen der Arbeit lag, eine genaue Zuordnung der Spektren vorzunehmen, die doch nur mit Hilfe von Filteraufnahmen möglich ist; sondern die Aufgabe war die Feststellung aller vorhandenen Linien und deren Intensitätsbestimmung.

Angeführt sei das Spektrum von Petroleumbenzin, obwohl es sich um ein Gemisch handelt. (Die Zahlen in der ersten Klammer geben die I. Gr. an, während die Buchstaben der zweiten Klammer die anregenden Quecksilberlinien angeben e = 4358, f = 4347, g = 4339, h = 4108, i = 4078, k = 4047, l = 3983, m = 3906, o = 3663, p = 3655, q = 3650 Å.)

Petroleumbenzin (Merck): 396 (2,0) (e); 440 (2,0) (e); 583 (2,5) (e); 613 (2,5) (e); 757 (1,5) (k); 808 (4,5) (e, k); 837 (2,0) (e, k); 865 (1,5) (k); 885 (5,0) (e, i, k); 949 (4,0) (e, k); 987 (4,0) (e, i, k); 1029 (6,0) (e, i, k); 1136 (4,0) (k); 1295 (4,0) (k); 1380 (2,5) (i, k); 1447 (8,5) (e, k); 2862 (10,0) (e, i, k, l, o, p, q); 2904 (8, 0)(e, i, k, m); 2922 (9,0) (k, o, q); 2950 (9,0) **(e, i, k, m, o, p).**

Des weiteren seien noch die Spektren der drei isomeren Xylole angeführt, da seit der letzten Ausmessung K. W. F. Kohlrausch und A. Pongratz[1]) das Raman-Spektrum dieser drei Substanzen neuerdings ausgemessen und zugeordnet haben unter Zuhilfenahme von Filteraufnahmen, wodurch sich verschiedene Änderungen für unsere Zuordnung ergeben. In einigen Punkten jedoch kann der Zuordnung von K. W. F. Kohlrausch und A. Pongratz nicht zugestimmt werden.

o-Xylol (I. G. Farben A. G.): 181 (8,5) (l, ± k, e); 253 (8,0) (± e, f, h, i, ± k, l); 506 (7,0) (± e, f, h, i, k); 580 (8,5) (± e, f, h, i, k); 730 (9,5) (± e, f, g, h, i, k); 864 (4,0) (e, k); 986 (6,0) (k); 1030 (2,0) (e); 1050 (9,0) (e, f, g, i, k, l); 1157 (4,5) (i, k); 1218 (9,0) (± e, i, k, l); 1295 (3,5) (k); 1378 (7,5) (e, f, i, k); 1450 (8,0) (e, f, k); 1574 (5,5) (e, k); 1606 (7,5) (e, f, k); 2570 (4,5) (k, q); 2851 (8,0) (e, k); 2882 (6,0) (k, o); 2915 (9,5) **(e, h, i, k, l, o, p, q); 3047 (9,0) (e, f, h, i, k, l, m, o, p).**

Die Linie 1030 konnte auch in den neuen Aufnahmen wieder bestätigt werden. Für die Frequenzen 1295, 2570, 2882 gilt die Zuordnung von

[1]) Monatsh. f. Chem. 63, 437 (1933).

K. W. F. Kohlrausch und A. Pongratz, da eine Entscheidung gegenüber der früheren Zuordnung nur durch Filteraufnahmen zu treffen ist. Dagegen ergibt sich aus den Aufnahmen in keinerlei Weise die Notwendigkeit, eine Linie bei 2984 anzunehmen: 2984 (q) ist als 2882 (o) zu deuten, 2984 (p) unbedingt aus Intensitätsgründen als 2915 (o), 2984 (k) als 1218 (e) und 2984 (e) als 3047 (f); auch die gemessenen Intensitäten erklären diese Zuordnung gut.

m-Xylol (I. G. Farben A. G.): 198 (7,0) (e, +k); 222 (10,0) (e, f, h, +k); 280 (8,0) (±e, h, ±k); 514 (7,5) (e, f, h, i, k); 534 (9,5) (e, f, g, ±i, k), 725 (10,0) (±e, f, g, h, i, k, m); 766 (4,0) (e, k); 998 (10,5) (e, f, g, i, k); 1035 (6,5) (e, h, i, k); 1165 (4,0) (e, i, k); 1250 (9,5) (e, f, k, l); 1264 (5,0) (k); 1376 (8,5) (e, f, i, k, l, m); 1447 (7,0) (e, f, k); 1583 (7,0) (e, f, k); 1609 (8,0) (e, f, k); 2574 (2,0) (k, q); 2731 (2,5) (k); 2859 (9,0) (e, k); 2917 (10,5) (e, i, k, o, p, q); 3031 (6,5) (o, q); 3052 (9,5) (e, f, h, i, k, m, o, p).

Die eindeutig auch von K. W. F. Kohlrausch und A. Pongratz dem p-Xylol zugeordneten Frequenzen sind weggelassen. Die 198, 280, 770, 2574 und 2731 zugrunde liegenden Linien waren früher anderen, schon vorhandenen Frequenzen zugeordnet worden, da sich aus gewöhnlichen Aufnahmen die Notwendigkeit für diese Frequenzen nicht ableiten ließ, so fällt z. B. die Linie 2731 (k) mit der zu erwartenden Linie 1035 (f) sehr nahe zusammen, so daß die gefundene Linie 21975 der Linie f zugeordnet wurde, da auch ihre Intensität den Erwartungen entsprach. Daß eine Linie wie 21846 sowohl e wie k zugeordnet werden kann, ist eine wohlbekannte Tatsache. Wenn diese Linie die Intensität 9,0 besitzt und wir wollen sie e zuordnen, dann muß die von k angeregte Linie ungefähr gleiche Intensität haben. Nun liegt jedoch dort eine Linie mit der Intensität 4,0, die also um vieles schwächer ist. Die Linie 21846 ist demnach k zuzuordnen, 2859 (k), nachdem die gleiche Frequenz auch von e angeregt aufgefunden wurde mit einer entsprechenden Intensität. Schließlich besteht noch die Möglichkeit, daß die starke Linie 2859 eine schwache Linie 1092 überdeckt, zum Beweis dafür kann nur die von k angeregte Linie herangezogen werden, wenn ohne Filteraufnahme gearbeitet wird. Die scheinbar von k angeregte Linie 1092 (k) läßt sich jedoch in dem untersuchten Fall als 724 (h) deuten, dem auch ihr Intensitätswert entspricht, wie Tab. III (S. 169) zeigt, so daß die Frequenz 1092 sehr fraglich ist.

p-Xylol (I. G. Farben A. G.): 176 (5,0) (e, l); 312 (9,5) (e, ±f, h, i ± k); 458 (9,5) (±e, f, g, k); 644 (8,0) (±e, f, g, k); 696 (4,0) (e, k); 809 (7,0) (±e, i, k), 827 (10,0) (±e, ±f, g, i, k); 908 (1,5) (e, k); 1027 (4,5) (e); 1182 (6,0) (e, k); 1203 (10,5) (±e, i, k); 1376 (9,0) (e, f, i, k); 1448 (7,5) (e, f, k); 1582 (4,0) (e, k); 1616 (9,0) (e, f, k); 2733 (6,0) (k); 2857

(9,0) (e, k, m); 2920 (10,5) (e, h, i, k, o, p, q): 3008 (8.0) (e, i, k, o); 3027 (8,0) (e, k, o); 3053 (9,5) (e, f, h, i, k, p).

Tabelle III.

Linie	I. Gr. der Linien angeregt von		
	k	i	h
m-Xylol 724	9,5	6,0	4,0
Cyclohexan 794	9,5	7,5	3,5
p-Xylol 313	9,5	6,5	3,5

Die Linie 3017 erwies sich auch bei den neuen Aufnahmen deutlich als Doppellinie 3008, 3027: als 3008 (i) — 3027 (i) ist wohl auch der Befund der Linie 3214 (k) zu deuten, die von K. W. F. Kohlrausch und A. Pongratz als breit angegeben wird. 389 (e) ist identisch mit 458 (f). Die beiden 1310 (e, k) zugeordneten Linien werden als 458 (+ e) und 1376 (f) aufgefaßt.

Die Intensitäten für die CH_3-Deformationsschwingung bei 1450 cm^{-1} steigen mit der Zunahme der CH_3-Gruppen in den Derivaten des Benzols: Benzol: 0,0; Toluol: 4,0; o-, m-, p-Xylol: 7,5.

Abhängigkeit der Linien-Intensitäten von der Konzentration.

Als wichtigste Vorarbeit für die quantitativ analytische Auswertung der Raman-Spektren von Gemischen mußten die Abhängigkeiten der Linienintensitäten von der Konzentration ermittelt werden, wobei diese immer in Volumprozenten angegeben wird. Zu diesem Zweck wurden von Gemischen zweier Substanzen im Volumverhältnis 1:99, 2:98, 3:97, 4:96, 5:95, 6:94, 8:92, 10:90, 15:85, 20:80, 25:75, 30:70, 40:60, 50:50 und umgekehrt Doppelaufnahmen gemacht. Vorbereitung, Entwicklung und Auswertung geschahen in der beschriebenen Weise. Aus ungefähr 150 derartigen Aufnahmen von Gemischen aus Benzol, Chlorbenzol, Methylalkohol, n-Butylalkohol, Aceton, Chloroform und Äthylenchlorid wurde die Abhängigkeit jeder einzelnen Linie von der Konzentration ermittelt. Dann wurden alle Linien mit gleicher Anfangsintensität zusammengefaßt und ihre Werte für alle Konzentrationen gemittelt, meistens aus 10 bis 20 Einzelwerten. Die erhaltenen Mittelwerte wurden dann in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration graphisch dargestellt. Die gute Übereinstimmung, die in Abb. 15 (S. 170) zum Ausdruck kommt, in der einige dieser Kurven eingezeichnet sind, ist ein Maßstab für die erreichte Genauigkeit.

Hervorgehoben muß werden, daß für den Verlauf der Kurven die Stärke der Linie bei 100% maßgebend ist, daß der Abfall der Intensitäten

— innerhalb der Grenzen der Genauigkeit — immer der gleiche war, wenn die Anfangsintensität gleich war, unabhängig von der Substanz und unabhängig vom zugemischten Partner. Aus diesem Grunde erübrigt sich auch, für jede Substanz gesondert diese Abhängigkeit von der Konzentration festzustellen. Nachdem sie für irgend eine Versuchsanordnung mit möglichster Genauigkeit ermittelt ist, genügt die genaue Kenntnis des Spektrums der Reinsubstanz, um quantitative Aussagen über ihr Vorhandensein in Gemischen machen zu können.

Genauigkeit der Intensitätsbestimmung.

Eine besondere Betrachtung soll der bisher erreichten Genauigkeit der Methode gewidmet sein. Bei einer Einzelablesung beträgt der Fehler im allgemeinen 1 Intensitätsgrad. Bei größeren Abweichungen, die gelegentlich vorkommen, handelt es sich meistens um Fehler, die durch Täuschungen des Beobachters entstanden sind, die durch allzu große Nähe einer anderen Linie hervorgerufen werden. Viel günstiger liegen die Verhältnisse, wenn eine größere Gruppe von Linien zusammengefaßt wird. Die früher errechnete mittlere Abweichung von den Mittelwerten (m. A., s. S. 166) gibt ein Bild von der erreichten Genauigkeit. Sie ist, wie die Zusammenstellung für verschiedene Substanzen in Tab. IV zeigt, ziemlich gleichmäßig.

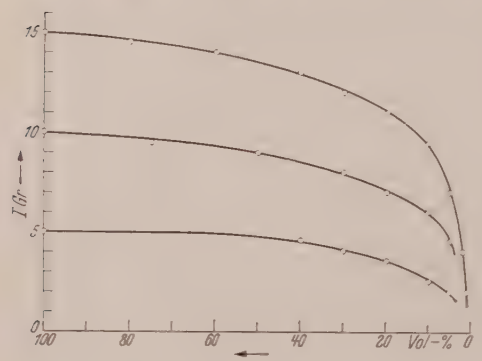


Abb. 15.

Tabelle IV.

Substanz	m. A.
Benzol	0,4
Toluol	0,5
Äthylalkohol	0,4
Cyclohexan	0,6
o-Xylol	0,6
m-Xylol	0,7
p-Xylol	0,5
Mittel	0,5

Daraus ergibt sich, daß bei der Mittelbildung über eine größere Anzahl von Linien die Genauigkeit 0,5 Einheiten beträgt, weshalb die Angabe der Intensitäten auch auf 0,5 Intensitätsgrade erfolgt, obwohl die Messung nur ganze Grade ergibt, ermöglicht durch die Mittelbildung aus verschiedenen Aufnahmen bei der Angabe der Intensitäten in den Substanzen und durch die Mittelbildung über verschiedene Linien bei der Berechnung der Korrektur. Die erreichbare Genauigkeit wird also durch Mittelbildung aus mehreren Linien besser. Daraus ergab sich die Notwendigkeit bei der analytischen Auswertung der Raman-Spektren möglichst viele Linien zur Bestimmung heranzuziehen.

Aus den im vorigen Kapitel angegebenen Kurven (Abb. 15) lassen sich dann auch die Genauigkeiten ableiten, die bei den Prozentangaben zu erreichen sind. Da, wie vorher ausgeführt, die Fehlermöglichkeit bei einer einzelnen Linie ± 1.0 I. Gr. beträgt, so läßt sich aus den Kurven ablesen, daß die Genauigkeit bei Linien mit hoher Intensität größer ist als bei Linien geringer Intensität. Macht man z. B. bei einer zu 100% vorhandenen Substanz allgemein einen Fehler von -1.0 I. Gr., so findet man bei einer Linie von 15 I. Gr. 60% statt 100% (-40%), von 10 I. Gr. 50% statt 100% (-50%) und von 5,0 I. Gr. gar nur 30% statt 100% (-70%). Auch die Zusammenstellung ähnlicher Zahlen in Tab. V zeigt für die Abweichungen bei 30, bezw. 10% die großen Fehler bei Linien geringer Intensität. Aus diesem Grunde wurden bei der analytischen Auswertung alle Linien ausgeschieden, deren Intensität in der Reinsubstanz 5,5 I. Gr. oder darunter betrug.

Tabelle V.

I. Gr. bei 100%	Statt 10% ergibt ein Fehler von				Statt 30% ergibt ein Fehler von			
	$-1{,}0$ I. Gr.		$+1{,}0$ I. Gr.		$-1{,}0$ I. Gr.		$+1{,}0$ I. Gr.	
	%	Δ in %	%	Δ in %	%	Δ in %	%	Δ in %
15,0	7,0	-30	14,0	$+40$	20	-33	40	$+33$
10,0	6,0	-40	17,0	$+70$	17	-43	50	$+67$
5,0	4,0	-60	30	$+200$	10	-67	100	$+233$

Die bei einer Einzellinie demnach zu erwartende Mindestgenauigkeit beträgt 40% der vorhandenen Menge, eine Genauigkeit, die größenordnungsmäßig den Fehlern entspricht, die bei spektralanalytischen Verfahren auftreten, bei denen absolute Intensitäten gemessen werden. Bei der Mittelbildung über eine größere Anzahl von Linien erhöht sich die Genauigkeit auf ungefähr 20%, entsprechend einem Ablesefehler von 0,5 I. Gr. Diese Mindestgenauigkeit ist von der Methode zu erwarten; wie jedoch die Zusammenstellung der Ergebnisse zeigen wird, wurde in der Mehrzahl der Fälle eine weit größere Genauigkeit erreicht.

Ausführung der quantitativen Analyse.

Vorbereitung der Analysensubstanz, Aufnahme, Entwicklung derselben, Ausmessen der Linien, Intensitätsbestimmung und Korrektur derselben erfolgten in der bekannten Weise. Für die quantitative Analyse ist die Kenntnis der qualitativen Zusammensetzung des Gemisches unbedingte Voraussetzung, und zwar ist es notwendig, alle Bestandteile, welche in einer Menge über 1% vorhanden sind, zu kennen, um ein Zusammenfallen von Linien der verschiedenen Gemischbestandteile

beurteilen zu können. Für die im folgenden entwickelte Auswertung der Spektren galt der Grundsatz, zur Erreichung der höchst möglichen Genauigkeit möglichst viele Linien zu benutzen.

Zur Erleichterung der Auswertung wurde ein Tabellenwerk angelegt, auf dessen linkem Rand fortlaufend die Millimeter für die Lage der Linien eingetragen wurden, und zwar mit Abständen von 0,01 *mm*. An Stelle der Millimeter die Wellenlängen zu wählen, empfahl sich nicht, da damit eine völlig überflüssige Umrechnung der Millimeter in Wellenlängen notwendig gewesen wäre. Neben den Millimetern wurden dann in einzelnen Spalten für die verschiedenen Substanzen an der Stelle, wo eine Linie festgestellt worden war, diese mit ihrem Intensitätsgrad eingetragen.

In Tab. VI (S. 173) ist der Anfang einer Analyse (Nr. 7) zusammengestellt von einem Gemisch von Petroleumbenzin, Cyclohexan, Äthylalkohol und Benzol. Die linke Seite der Tabelle stellt einen Auszug aus dem erwähnten Tabellenwerk für die vier in Betracht kommenden Substanzen dar, die den Vorarbeiten entspringt und selbstverständlich nicht für jede Analyse eigens angefertigt werden muß. Rechts befinden sich die Ergebnisse der Analyse, an erster Stelle die gefundenen, bereits korrigierten Intensitäten.

Da es häufig vorkommt, daß bei den verschiedenen Substanzen an der gleichen Stelle Linien liegen mit mehr oder weniger ähnlicher Intensität, so muß bei der Auswertung dieser Tatsache Rechnung getragen werden. Die Auswertung erfolgt mehrfach, indem die Linien 3mal nacheinander durchgegangen werden. Da die Linien eine gewisse Breite besitzen, so soll kurz bemerkt werden, wie weit der Bereich einer Linie gezogen ist. Die Genauigkeit der Bestimmung der Lage der Linien beträgt 0,02 *mm*, die Breite der Linien kann Werte bis zu 0,10 *mm* erreichen. Deshalb empfiehlt es sich, den Bereich, wenn notwendig, so groß zu wählen; jedoch wurden $\pm 0{,}05$ *mm* nie überschritten. Die Abweichungen liegen meistens innerhalb der Fehlergrenze.

Bei der ersten Durchsicht werden alle Linien ausgewertet, deren Aussagen eindeutig sind; das sind diejenigen, in deren Bereich nur ein Bestandteil des Gemisches eine Linie besitzt, die gleiche oder höhere Intensität als die gemessene hat, während die Linien der übrigen Bestandteile mindestens einen Intensitätsgrad tiefer liegen. Sie ergeben sofort die Volumprozente des betreffenden Gemischbestandteils. Alle Linien, die diesen Anforderungen genügen, sind in der letzten Spalte der Tab. VI (S. 173) mit I bezeichnet. Gleichzeitig werden alle Linien ausgeschieden, in deren Bereich nur Linien der Einzelsubstanzen liegen mit einer Intensität kleiner als 6,0.

Aus dieser ersten Prüfung ergibt sich bereits die Zusammensetzung des Gemisches, allerdings ungenau, da nur wenige Linien dieser ersten Forder-

ung genügen. Unser Beispiel ergibt: Petroleumbenzin 75% (2), Cyclohexan 20% (8), Äthylalkohol —, Benzol 4,5% (10). Die Zahlen in den Klammern geben die Anzahl der Linien an, aus denen das Mittel gebildet worden ist. Dabei zeigt sich, daß für den Äthylalkohol keine Linie vorhanden ist. Aus den Konzentrationen der übrigen Bestandteile läßt sich jedoch der Schluß ziehen, daß es sich nicht um einen Hauptbestandteil handeln kann.

Tabelle VI.

P = Petroleumbenzin, C = Cyclohexan, A = Äthylalkohol, B = Benzol

mm	Tabelle der Intensitäten				Gefunden u. korr. Int.	Analysen-Ergebnisse Volum-Prozente					
	P	C	A	B		P	C	A	B	Summe von	
19,01				8,0							
19,05					2,5				3,0		I
19,06				8,5							
19,16				5,0							
19,23				5,0							
19,32					3,0				3,0		II
19,34				9,0							
19,35			4,0								
19,44	7,0		7,0		6,5	33	12,5	4,5		P+C+A=50	III
19,45		9,0									
19,50				6,0							
19,56				4,0							
19,58			5,5								
19,60					4,0	15					II
19,61		5,0									
19,63	6,5			5,5							
19,69				5,5							
19,70		9,5	6,5								
19,71					6,0	33	12,5	4,5		P+C+A=50	III
19,74	6,5										
19,80		4,0									
19,82			5,0								
19,86				12,5	7,0	56			4,4	P+B=60	III
19,87	7,5										
19,91			6,5		6,5		13,0				II
19,92		10,0									

Bei der zweiten Durchsicht werden die nach I gefundenen Konzentrationen berücksichtigt. Dabei werden die Linien ausgewertet, in deren Bereich eine einzige Substanz des Gemisches gleiche oder höhere Intensität

besitzt als die gemessene, während die Intensitäten der übrigen Bestandteile mindestens einen halben Intensitätsgrad tiefer liegen müssen. Jedoch werden jetzt nicht mehr die Intensitäten der Reinsubstanzen eingesetzt, sondern die für die nach I aufgefundenen Konzentrationen maßgeblichen. Da diese Intensitäten niedriger liegen, so läßt sich eine Reihe von Linien neuerdings zuordnen. In der Tabelle wurde sie mit II bezeichnet. Als Mittel der Linien I und II ergibt sich für unser Beispiel: Petroleumbenzin 55%, Cyclohexan 21,0%, Äthylalkohol 7,5% und Benzol 4,4%.

Im restlichen Teil der Linien fallen zwei oder mehrere Linien verschiedener Substanzen zusammen. Doch auch diese lassen sich noch auswerten (III). Dabei ist zu unterscheiden zwischen solchen Fällen, bei denen die Linien genau, bezw. nahezu gleiche Intensitäten ($\pm$ 0,5 I. Gr.) besitzen. Die gemessene Intensität ergibt dann die Summe der fraglichen Substanzen. Besitzen die Linien der Reinsubstanzen verschiedene Intensitätsgrade, so wird zur Berechnung der Intensitätsgrad derjenigen Substanz zugrunde gelegt, welche in größter Menge vorhanden ist. Bei der so ermittelten Summe werden alle Substanzen mitberücksichtigt, deren Intensitäten gleich oder höher liegen als die der Berechnung zugrunde gelegte. Die auf diese Weise ermittelten Summen einzelner Gemischbestandteile werden dann nach dem Verhältnis, das sich aus den vorher ermittelten Prozentgehalten ergibt, auf die einzelnen Substanzen verteilt.

Meistens ist es gar nicht notwendig die Linien 3mal durchzugehen, sondern es ergibt sich bereits aus den ersten Linien die ungefähre Zusammensetzung, so daß mindestens II und III sich gleichzeitig auswerten lassen. Aus all den gefundenen Werten wird dann der Mittelwert für jede einzelne Substanz gebildet. Wir erhalten: Petroleumbenzin 44%, Cyclohexan 18,2%, Äthylalkohol 5,9%, Benzol 4,2% Summe 72% an Stelle vom Sollwert 100%.

Derartige Abweichungen von 100% sind ganz allgemein und sind bedingt durch die Abstufung der Intensitätsgrade, die nur Werte wie 1,0, 2,0 usw. ermöglicht ohne kontinuierlichen Übergang. Wie beträchtlich die Unterschiede in den Prozenten für einen Intensitätsgrad sind, sahen wir anläßlich der Betrachtung über die Genauigkeit (Tab. V, S. 171). Tab. VII (S. 175) zeigt uns nochmals diese Abhängigkeit an Hand der Summen der Ergebnisse zweier Analysen. Außer den normalen Ergebnissen sind auch solche angeführt, die gewonnen wurden durch eine allgemeine Erhöhung aller gemessenen Intensitäten um 0,5 bezw. 1,0 I. Gr.

Die Tabelle lehrt wieder die großen Sprünge in den Prozentzahlen, bedingt durch die grobe Abstufung der Intensitätsgrade. Genügt doch die allgemeine Erhöhung um einen halben Intensitätsgrad, um die Summe der Analysenprodukte von 73% auf 90%, bezw. auf 131% oder bei der

Analyse Nr. 5 von 96% auf 118% zu erhöhen. Demnach bedeutet es ein reines Zufallsergebnis, wenn die Analysensumme angenähert 100% ergibt.

Tabelle VII.

Nr.	I. Gr.	Substanz	Linie I II	Alle Linien	Auf 100%	Sollwert
2	0,0	Petroleumbenzin	49	53	68	62,5
		Cyclohexan	16,0	16,5	21,5	25,0
		Benzol	7,7	7,8	10,0	12,5
		Summe . .	72,7	77,3		
2	+0,5	Petroleumbenzin	60	62	67	62,5
		Cyclohexan	21,0	21,0	23,0	25,0
		Benzol	9,4	9,4	10,2	12,5
		Summe . .	90,4	92,4		
2	+1,0	Petroleumbenzin	88	83	66	62,5
		Cyclohexan	30	29,5	23,5	25,0
		Benzol	12,8	12,8	10,2	12,5
		Summe . .	130,8	125,3		
5	0,0	Petroleumbenzin	76	76	79	75
		Benzol	9,8	9,8	10,5	12,5
		Toluol	9,9	9,9	10,5	12,5
		Summe . .	95,7	95,7		
5	+0,5	Petroleumbenzin	92	90	79	75
		Benzol	12,5	12,0	10,5	12,5
		Toluol	13,0	12,5	11,0	12,5
		Summe . .	117,5	114,5		

Daraus folgert die Notwendigkeit, die gefundenen Analysenzahlen auf 100% umzurechnen. Dies darf natürlich nur dann geschehen, wenn bekannt ist, daß die Summe aller bestimmten Analysenbestandteile 100% beträgt. Daß eine derartige Umrechnung berechtigt ist, zeigen die Ergebnisse der Tab. VII, da die prozentuale Zusammensetzung für alle Fälle innerhalb der Fehlergrenze gleich gefunden wurde, also unabhängig von einer gleichmäßigen Verschiebung der Intensitätsgrade ist. Da bei einer normalen Analyse die Summe ungefähr $\pm 20\%$ von 100 abweicht, so bedeutet die Umrechnung nur eine allgemeine Verschiebung um 0,1—0,5 I. Gr.

Unser Beispiel ergibt nach der Umrechnung auf 100%: Petroleumbenzin 61% (62,5), Cyclohexan 25% (25,0), Äthylalkohol 8,1% (7,5) und Benzol 5,8% (5.0). Die Zahlen in den Klammern bedeuten die Sollwerte.

Zum Schluß soll noch eine kurze Zusammenstellung folgen, welche den Zeitaufwand für eine Analyse angibt unter der Voraussetzung, daß das Spektrum der einzelnen Substanzen und die Abhängigkeit der Intensitäten von der Konzentration bekannt ist: Vorbereitung der Substanz 1 Stunde, Aufnahme und Entwicklung 1¼ Stunde, Ausmessen der Linien ¼ Stunde, Intensitätsmessung ½ Stunde und Auswertung 1 bis 2 Stunden. Die aufgewandte Zeit für die letzten drei Operationen variiert mit der Anzahl der Linien, doch werden die angegebenen Zeiten selten überschritten. Eine Analyse benötigt demnach 4—5 Stunden.

Analysenergebnisse.

In Tab. VIII sind die Ergebnisse der Analysen von Proben zusammengestellt, die aus Einzelsubstanzen zusammengemischt worden sind. In der dritten Spalte sind die Ergebnisse angeführt der Linien I und II (vergl. Tab. VI, S. 173), in der vierten Spalte die Resultate unter Berücksichtigung aller Linien; die nächste Spalte enthält die Ergebnisse auf 100% umgerechnet und damit das Ergebnis der Analyse. Daneben sind die Sollwerte angeführt. Weiterhin folgen die Differenzen in den Prozentangaben und schließlich die Fehler in Prozenten der vorhandenen Substanzmenge.

Tabelle VIII.

Nr.	Substanz	Lin. I ; II	Alle Lin.	Auf 100%	Sollwert	Differenz %	Differenz Substanz %
1	Petroleumbenzin . . .	73	71	73	75	— 2	— 3
	Cyclohexan	27,0	26,5	27,0	25,0	+ 2,0	+ 8
2	Petroleumbenzin . . .	60	62	67	62,5	+ 4,5	+ 7
	Cyclohexan	21,0	21,0	23,0	25,0	— 2,0	— 8
	Benzol	9,4	9,4	10,2	12,5	— 2,3	— 18
3	Petroleumbenzin . . .	39	39	78	77,5	+ 0,5	+ 1
	Benzol	6,1	6,0	12,0	12,5	— 0,5	— 4
	Cyclohexan	5,0	5,0	10,0	10,0	± 0,0	± 0
4	Benzol	61	59	47	50	— 3	— 6
	Toluol	70	68	53	50	+ 3	+ 6
5	Petroleumbenzin . . .	92	90	79	75	+ 4	+ 5
	Benzol	12,5	12,0	10,5	12,5	— 2,0	— 16
	Toluol	13,0	12,5	11,0	12,5	— 1,5	— 12
6	Petroleumbenzin . . .	88	81	63	62,5	+ 0,5	+ 1
	Cyclohexan	30,0	29,0	22,5	25,0	— 2,5	— 10
	Toluol	12,0	11,0	8,5	7,5	+ 1,0	+ 13
	Benzol	9,5	8,5	6,5	5,0	+ 1,5	+ 30

Tabelle VIII (Fortsetzung).

Nr.	Substanz	Lin. I — II	Alle Lin.	Auf 100 %	Soll-wert	Differenz %	Differenz % Substanz
7	Petroleumbenzin . . .	55	44	61	62,5	— 1,5	— 2
	Cyclohexan	21,0	18,0	25,0	25,0	± 0,0	± 0
	Äthylalkohol	7,5	5,9	8,1	7,5	+ 0,6	+ 8
	Benzol	4,4	4,2	5,8	5,0	+ 0,8	+ 16
8	Cyclohexan	82	82	90	90	± 0,0	± 0
	Cyclohexan	9,0	9,0	9,9	10,0	— 0,1	— 1
9	Chloroform	40	40	55	57,5	— 2,5	— 4
	Tetrachlorkohlenstoff .	30	30	42	40	+ 2	+ 5
	Iso-butylchlorid . . .	2,6	2,6	3,6	2,5	+ 1,1	+ 44
10	Benzol	18,5	18,5	20,0	22,5	— 2,5	— 11
	Toluol	39	41	45	40	+ 5	+ 13
	o-Xylol	8,8	10,0	11,0	12,5	— 1,5	— 12
	m-Xylol	9,8	11,0	12,0	12,5	— 0,5	— 4
	p-Xylol	10,4	11,5	12,5	12,5	± 0,0	± 0
				Mittel:		± 1,6	± 9

Der mittlere Fehler beträgt demnach 9% der vorhandenen Menge und überschreitet nur in wenigen Fällen den Wert von 20%, der bei einer früheren Betrachtung über die Genauigkeit der Methode abgeleitet wurde. Dabei ergeben sich die größten Fehler bei niedrigen Prozentgehalten, während die Genauigkeit mit steigender Konzentration wächst, wie Tab. IX zeigt.

Tabelle IX.

Prozentgehalt der Substanz	Mittlerer Fehler
0,0 - 5,0	30%
5,1— 12,5	8%
13,0— 30	7%
31 —100	5%

Diese Tatsache liegt in der größeren Ungenauigkeit begründet, mit der sehr schwache Linien zu messen sind. Meistens ist in den Spektren mit den höchsten Belichtungszeiten ein schwacher Untergrund vorhanden, der gerne zu größeren Täuschungen des Beobachters führt, die ihrerseits die größeren Fehler in den Prozentangaben bedingen. Außerdem sind es bei den geringen Konzentrationen nur noch wenige Linien, die für die Bestimmung der Substanz herangezogen werden können, manchmal nur 2—3, so daß auch aus diesem Grunde nicht die gleiche Genauigkeit erreicht werden kann wie durch Mittelbildung aus zahlreichen Linien.

Zieht man in Betracht, daß eine der genauesten spektralanalytischen

Methoden, die der homologen Linienpaare von W. Gerlach und E. Schweitzer[1]) eine Genauigkeit von 5% erreicht, so sind die Ergebnisse dieser Versuche als sehr gut zu bezeichnen, besonders, wenn man bedenkt, daß die Genauigkeit der Intensitätsmessungen und damit die Genauigkeit der Methode durch Anwendung eines optischen Meßinstrumentes (Photometer, bezw. Schwärzungsmesser) noch wesentlich gesteigert werden kann. Versuche in dieser Richtung sind bereits begonnen worden.

In einer Reihe von Analysen wurde Petroleumbenzin als Substanz angewendet. Es war ein Produkt, das zwischen 60 und 68° überging, demnach ein Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe. Trotzdem gelang die Bestimmung der Summe dieser Kohlenwasserstoffe im Petroleumbenzin sehr gut, und zwar mit Hilfe ihrer gemeinsamen Linien, vor allem der CH_3-Schwingungen im Bereich von 2800—3000 cm^{-1} und der CH_3-Deformationsschwingung bei 1450 cm^{-1}. Dieses Ergebnis ist besonders deshalb sehr wichtig, weil es zeigt, daß ganze Gruppen von Verbindungen sich mit dem Raman-Effekt als Summe erfassen lassen mit Hilfe gemeinsamer Linien, wie z. B. alle Olefine mit Hilfe der Linie der C = C-Doppelbindung. Diese Möglichkeit, ganze Gruppen von Verbindungen gemeinsam zu bestimmen, ist von großer Bedeutung bei der Analyse von Treibstoffgemischen.

Analyse von technischen Produkten.

Im Anschluß an diese positiven Ergebnisse wurde versucht, das neue Verfahren auf technische Produkte zu übertragen. Anfragen der Industrie folgend, wurde als erstes Problem die Analyse von Handelsbenzolen, wie 90er Benzol, in Angriff genommen, in der Hauptsache ein Gemisch von Benzol (70—90%), Toluol und den drei isomeren Xylolen neben geringen Mengen von Thiophen, Wasser, Schwefelkohlenstoff und undefinierten, ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Zur Analyse solcher Gemische werden meistens empirische Destillationsmethoden mit genormten Apparaten angewendet[2]), deren genaueste[3]), kontrolliert an den Gemischen der reinen Komponenten, innerhalb 1% übereinstimmende Werte ergibt, während die Genauigkeit der übrigen Verfahren viel weitere Grenzen besitzt. Alle diese Methoden versagen sofort, wenn noch ein weiterer Gemischbestandteil vorhanden ist. Aus diesem Grunde erschien es wünschenswert, die Analyse dieser Produkte mit Hilfe des Raman-Effektes zu versuchen.

Für die ersten Versuche standen einige Benzolproben zur Verfügung, die ich der Freundlichkeit von Herrn Dr. Esterer vom Benzol-Verband

[1]) Vergl. H. Bauer, Ztschrft. f. anorg. Chem. 221, 209 (1935). — [2]) Vergl. Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 7. Aufl., III, S. 229 (1923). — [3]) Standard methods for testing tar and its products. Published by the Standardization of tar tests Committee, 166 Piccadilly London, W. 1.

Bochum verdanke, von denen die beiden ersten durch Zusammenmischen von technischem Benzol, Toluol und Xylol erhalten wurden, während die Zusammensetzung der beiden anderen, aus dem Betrieb stammenden Proben nach einer Destillationsmethode bestimmt worden war. Vorbereitung der Substanz und Ausführung der Analyse erfolgten in der üblichen Weise. Im Vergleich zu den früher untersuchten künstlichen Gemischen ergab sich jedoch ein großer Unterschied im Verhalten dieser technischen Produkte beim Belichten. Sie zeigten starke Verfärbungen und sogar Trübungen, so daß damit vollständig falsche Analysenresultate erzielt wurden, wie die Zusammenstellung der Ergebnisse der vier Benzolproben in Tab. X zeigt. Die angegebenen Werte für Xylol wurden aus der Summe von o-, m- und p-Xylol gebildet.

Tabelle X.

Nr.	Substanz	Gefunden	Gegeben	Differenz %	Differenz % Substanz
1	Benzol . . .	70	80	— 10	— 13
	Toluol . . .	16	12	+ 4	+ 33
	Xylol . . .	18	8	+ 10	+ 125
2	Benzol . . .	64	80	— 16	— 20
	Toluol . . .	7	2	+ 5	+ 250
	Xylol . . .	29	18	+ 11	+ 61
3	Benzol . . .	54	70—77	— 21	— 37
	Toluol . . .	17	7—12	+ 5	+ 42
	Xylol . . .	29	8	+ 21	+ 260
4	Benzol . . .	51	72—77	— 26	— 39
	Toluol . . .	16	6—10	+ 6	+ 60
	Xylol . . .	32	6	+ 26	+ 430

Die Fehler liegen bei diesen Analysen weit außerhalb der Grenze, welche die Methode bei den früheren Analysen ergeben hatte. Sie sind bedingt durch die Substanzen, die starke Fluorescenz, steigende Trübung und starke Gelbfärbung nach der Belichtung aufwiesen. Die dadurch verursachte Verschiebung der Intensitäten hatte zur Folge, daß für den Hauptbestandteil (Benzol) viel zu niedrige Werte gefunden wurden, während für Toluol und Xylol sich viel zu hohe Werte (+ 400%) ergaben. Die Fehler sind um so größer, je stärker die aufgetretene Trübung und Gelbfarbung ist, wie die Beispiele 3 und 4 lehren, die schon vor der Aufnahme eine schwache Gelbfarbung erkennen ließen.

Aus diesen Tatsachen folgt eindeutig, daß die bisher vollständig genügende Vorbereitung der Analysenproben — die Destillation unter Ausschluß von Feuchtigkeit — für diese technischen Produkte nicht

genügt. Es mußte deshalb versucht werden, eine neue Methode der Reinigung aufzufinden, wobei natürlich zu beobachten war, daß dabei die Zusammensetzung des Gemisches sich nicht ändert. Zunächst wurde versucht, durch Destillation über Phosphorpentoxyd oder über metallischem Natrium brauchbare Resultate zu erzielen, jedoch schlugen alle diese Versuche fehl.

Deshalb wurde die Reinigung auf ganz anderem Wege versucht. Dabei war zu überlegen, daß es sich um eine doppelte Aufgabe handelte, Entfernung der fluorescierenden Stoffe und Fernhaltung der Feuchtigkeit. Da es sich bei den fluorescierenden Verunreinigungen meistens um höher molekulare Stoffe handelt, so war zu erwarten, daß sie sich durch Schütteln mit Aktivkohle entfernen liessen. Die Feuchtigkeit sollte gleichzeitig durch ein Trockenmittel unschädlich gemacht werden. Als brauchbar dazu erwiesen sich bei 160^0 getrocknetes Calciumsulfat und wasserfreies Calciumchlorid, während das Schütteln mit Phosphorpentoxyd und Kohle die fluorescierenden Stoffe nicht vollständig entfernte und wasserfreies Natriumsulfat sich als zu langsam wirksames Trockenmittel erwies.

Zur Vorbereitung wurden 250 *ccm* Benzol mit 5 *g* Aktivkohle und 5 *g* Trockenmittel 2 Stunden maschinell geschüttelt. Durch die Freundlichkeit von Herrn Dr. Wurzschmitt vom Untersuchungslaboratorium der I. G. Farbenindustrie A. G., Ludwigshafen, erhielt ich drei auf diese Art vorbereitete Proben von 90er Benzol bekannter Zusammensetzung. Leider konnte nur die erste der übersandten Proben bald nach der Behandlung aufgenommen werden, während die beiden anderen Proben längere Zeit standen. Gerade die Ergebnisse dieser beiden lehren, daß längeres Stehenlassen nach der Behandlung den Erfolg, der eindeutig bei Probe 1 zu erkennen ist, wieder hinfällig macht. Es tritt wieder Trübung und Gelbfärbung beim Belichten ein. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, die Aufnahme sofort nach der Vorbehandlung auszuführen.

In Tab. XI (S. 181) sind die Analysenergebnisse der drei nach dem neuen Verfahren behandelten (b) Proben zusammengestellt. Zum Vergleich ist auch das Ergebnis an einer unbehandelten (u) Probe angeführt.

Die Proben waren in der Reihenfolge 1 b, 2 b, 3 u und 3 b aufgenommen, und zwar 1 b 2—3 Tage nach der Behandlung, 2 b und 3 u ungefähr 8 Tage später und 3 b fast 1½ Monate danach. Alle später gemachten Aufnahmen ergeben Fehler in der gleichen Richtung wie die früheren Analysen von Handelsbenzolen, und zwar werden sie um so größer je länger die Probe gestanden hatte. Dabei sei bemerkt, daß die Proben alle in braunen Glasstöpselflaschen aufbewahrt waren. Die Proben 2 und 3 sind leider wenig gute Beispiele für das Analysenverfahren, da ihr Xylolgehalt nur 2%, bezw. darunter beträgt, so daß auf ein Isomeres ungefähr 1% oder

darunter kommt, ein Gehalt, der an der derzeitigen Grenze der Leistungsfähigkeit der Methode liegt. Probe 1 b dagegen läßt erkennen, daß der neue Weg der Vorbereitung der Proben zum Erfolg führt, denn die Ergebnisse weichen kaum von denen ab, die bei der Analyse von künstlichen Gemischen erhalten wurden, wie ein Vergleich mit den Werten der Tab. IX zeigt.

Tabelle XI.

Nr.	Substanz	Gefunden	Gegeben	Differenz %	Differenz % Substanz
1 b	Benzol	79	83,2	— 4,2	— 5
	Toluol	10,5	9,3	+ 1,2	+ 13
	o-Xylol	2,2			
	m-Xylol	5,9			
	p-Xylol	2,4			
	Summe Xylol	10,5	7,1	+ 3,4	+ 48
2 b	Benzol	76	83,9	— 7,9	— 9
	Toluol	16,0	13,9	+ 2,1	+ 15
	o-Xylol	1,6			
	m-Xylol	1,9			
	p-Xylol	5,0			
	Summe Xylol	8,5	2,0	+ 6,5	+ 330
3 b	Benzol	64	82,3	— 18,2	— 22
	Toluol	17,5	15,6	+ 1,9	+ 12
	o-Xylol	8,0			
	m-Xylol	5,6			
	p-Xylol	5,3			
	Summe Xylol	18,9	1,7	+ 17,2	+ 1000
3 u	Benzol	73	82,3	— 9,3	— 11
	Toluol	15,5	15,6	— 0,1	± 0
	o-Xylol	3,7			
	m-Xylol	3,2			
	p-Xylol	4,6			
	Summe Xylol	11,5	1,7	+ 9,8	+ 580

Dieses Ergebnis soll bei der Fortsetzung dieser Arbeit durch eine Reihe weiterer Analysen bestätigt werden. Dabei sollen die genaueren Bedingungen für die Behandlung mit Aktivkohle und Trockenmittel studiert werden. Auf jeden Fall ergaben diese Vorversuche, daß das Verfahren mit der angegebenen Änderung auch auf technische Produkte übertragbar ist. Es wird eine Hauptaufgabe der Zukunft sein, die Genauigkeit des Verfahrens zu steigern durch eine genauere Bestimmung

der Intensitäten, nachdem durch die vorliegende Arbeit die allgemeine Verwendbarkeit des Verfahrens bewiesen wurde.

Es drängt mich, dem Direktor des chemischen Instituts der Bergakademie Clausthal, Herrn Prof. Dr. L. Birckenbach, für das fördernde Interesse und die Überlassung von Institutsmitteln zu danken. Außerdem schulde ich Dank den Herren Dr. Esterer vom Benzol-Verband, Bochum und Dr. Wurzschmitt vom Untersuchungslaboratorium der I. G. Farbenindustrie A.G., Ludwigshafen, für die Übersendung der Benzolproben.

Die Lösung des Mangan-Problems in der Silicatgesteins-Analyse[1].

Von

Oskar Hackl.

Chemisches Laboratorium der Geologischen Bundesanstalt Wien.

[Eingegangen am 6. Januar 1936.]

Experimentelle Begründung der neuen Methode.

Bei anfänglichen Versuchen der Manganbestimmung auf den bereits mitgeteilten Grundlagen dieser Methode, als jedoch die näheren Bedingungen noch nicht untersucht waren, zeigte sich manchmal, daß in stark schwefelsaurer Lösung durch Persulfat und Silbersalz das Mangan nicht oxydiert wurde, aber die gelbe Farbe des oxydierten Titans entstand, also in beiderlei Hinsicht das Gegenteil des Gewünschten. Es war deshalb notwendig, bezüglich der geeignetsten Bedingungen vor allem den richtigen Säuregehalt festzustellen. Und zwar war zu untersuchen, welcher Minimalsäuregehalt erforderlich ist, um das Mangan bei der Oxydation durch Persulfat und Silber vollständig in Lösung zu halten, und welcher Maximalsäuregehalt zulässig ist, damit die Permanganatfarbe noch quantitativ entstehen kann. Ferner, welcher minimale Säuregehalt genügt, um das Titan gelöst zu halten und welche Säuremenge maximal vorhanden sein kann, ohne daß eine Titanoxydation eintritt. Aus all dem war dann, wenn möglich, das Mittel zu nehmen, falls es sich überhaupt vereinigen ließ.

Vorerst erfolgte die Feststellung, wieviel freie Schwefelsäure nach der Pyrosulfataufschließung in der Schmelze zurückbleibt, um den daraus entstehenden Säuregehalt der Lösung kennen zu lernen: In einem Platintiegel mittlerer Größe (wie für diesen Aufschluß verwendet, etwa 30 *ccm* Inhalt) wurde ein Gemisch von 4,000 *g* Kaliumpyrosulfat und 4,000 *g* Natriumpyrosulfat (beide vor der Wägung frisch

[1]) Schluß der im vorigen Heft erschienenen Arbeit, diese Ztschrft. **105**. 81 (1936).

entwässert), ebenso wie in der praktischen Gesteinsanalyse bei Aufschließung der Sesquioxyde zugedeckt erhitzt. Während der ersten 3 Stunden so schwach, daß Schwefelsäuredämpfe nur sichtbar waren, wenn der Deckel gehoben wurde, in der 4. Stunde aber stärker, so daß Dämpfe auch bei aufgelegtem Deckel konstant entwichen; ganz zuletzt wurde, wie im praktischen Fall, bei offenem, schräg liegenden Tiegel unter öfterem Drehen noch $^1/_4$ Stunde stärker erhitzt, so daß der Tiegelboden zur schwachen Rotglut kam. Nach dem Erkalten wurde in 150 *ccm* Wasser gelöst und mit n-Sodalösung und Methylorange als Indikator titriert. Bei solchen Versuchen ergab sich nach 4—5stündiger Schmelzdauer natürlich ein etwas schwankender Verbrauch von 48—50 *ccm* und etwas darüber [1]), also rund 50 *ccm* Normalsodalösung (zu 40,03 *mg* SO_3 1 *ccm*), das heisst 2,02 *g* oder rund 2,0 *g* freies Schwefeltrioxyd sind nach der Aufschließung noch vorhanden.

Ursprünglich enthielten an freier Schwefelsäure die je 4,00 *g* Kalium- und Natriumpyrosulfat ($K_2SO_4 . SO_3$, bezw. Na-): 1,26 *g*, bezw. 1,44 *g*, zusammen 2,70 *g* freies Schwefeltrioxyd. Da nach der Aufschließung noch 2,0 *g* davon vorhanden waren, so haben sich während des Aufschlusses 0,7 *g* SO_3 verflüchtigt.

Das gilt unter der Annahme, daß die reinen Pyrosulfate ($K_2S_2O_7$, bezw. $Na_2S_2O_7$) vorliegen. Praktisch wird gewöhnlich noch etwas Hydrosulfat vorhanden sein. Wenn man annimmt, daß das Salzgemisch maximal die Hälfte an Bisulfaten enthält (was absichtlich hoch gegriffen ist), so sind aus je 2,0 *g* Kalium- und Natriumpyrosulfat 0,63 *g*, bezw. 0,72 *g*, zusammen also 1,35 *g* freies SO_3 vorhanden. Die je 2,0 *g* Kalium- und Natriumbisulfat ($2\ KHSO_4 = K_2S_2O_7 . H_2O = K_2SO_4 . H_2SO_4$) enthalten 0,59 *g*, bezw. 0,67 *g* freies Schwefeltrioxyd, entsprechend 0,72 *g*, bezw. 0,82 *g* freie Schwefelsäure (H_2SO_4), also zusammen 1,54 *g* freie Schwefelsäure. Diese, addiert zu obigen 1,35 *g* freies Schwefeltrioxyd aus den eigentlichen Pyrosulfaten, ergibt als Gesamtsumme 2,89, rund 2,9 *g* freies Schwefeltrioxyd + freie Schwefelsäure in dem ursprünglichen Aufschließungsgemisch. Da nach der Aufschließung noch 2,0 *g* freies Schwefeltrioxyd vorhanden sind, so ergäbe sich daraus ein Verdampfungsverlust während der Aufschließung von 0,9 *g* $SO_3 + H_2SO_4$. Nachdem aber ein Gehalt der Pyrosulfate an Hydrosulfat mit 50% sicher zu hoch angenommen ist, so werden 0,8 *g*, das Mittel zwischen diesen 0,9 *g* und 0,7 *g* Verdampfung bei völliger Abwesenheit von Hydrosulfat, den tatsächlichen Verhältnissen am nächsten kommen (das wären 2,8 *g* im ursprünglichen Aufschließungsgemisch).

[1]) Der Endpunkt, z. B. 50,5 *ccm*, war hierbei nicht völlig scharf zu treffen wegen geringer Eigenfärbung der Lösung; doch spielen in diesem Fall einige Zehntel *ccm* auch gar keine Rolle.

Dieser Unterschied ist übrigens für den hier in Betracht kommenden Zweck ganz unbedeutend, wie sich später zeigen wird.

Es wäre natürlich leicht gewesen, den Verdampfungsverlust an freier Säure schärfer direkt festzustellen. Nicht durch Wägung des Gewichtsverlustes (der hier im allgemeinen wegen Feuchtigkeitsgehaltes von älterem Pyrosulfat unverläßlich wäre), sondern durch Titration einer gleichen Menge der Pyrosulfate ohne Aufschließungserhitzung und Feststellung der Differenz. Jedoch auch das hätte kein absolutes Maß ergeben, weil das Pyrosulfat eines jeden Analytikers einen anderen Hydrosulfatgehalt haben wird, sogar bei jeder Herstellung eines neuen Präparates. Eine direkte titrimetrische Bestimmung der nach der Aufschließung von Durchschnittsgehaltsmengen der Sesquioxyde (mit Ammoniak ausgefällt, gewaschen und geglüht wie in der praktischen Analyse) verbleibenden Mengen freier Säure neben den Sulfaten von Aluminium und Eisen stößt auf die bekannten Schwierigkeiten. Es bliebe somit nur übrig, nach solcher Aufschließung eines synthetischen Gemisches die Gesamtschwefelsäure gravimetrisch zu bestimmen (in einem aliquoten Teil) und dann rechnerisch die an die Basen gebundene Säuremenge abzuziehen um die verbliebene freie Säure als Differenz zu erhalten. Aber wie schon erwähnt, stellen sich später diese kleineren Unterschiede als unwesentlich heraus.

Von der vorhin mit 2,0 *g* SO_3 ermittelten schließlich noch vorhandenen freien Schwefelsäure ist noch die Menge SO_3 zu subtrahieren, welche im praktischen Aufschließungsfall von der durchschnittlichen Basenmenge der Ammoniakfällung gebunden wird. Die Silicatgesteine enthalten durchschnittlich 15% Aluminiumoxyd, 8% Gesamteisenoxyd (Eisenoxyd + Oxydul umgerechnet) und 1% Titandioxyd; das sind bei 1 *g* Einwage: 0,15 *g* Al_2O_3, 0,08 *g* Fe_2O_3 und 0,01 *g* TiO_2. Davon werden gebunden: 0,35 *g* SO_3 (für Al), 0,12 *g* SO_3 (für Fe) und 0,02 *g* SO_3 (für Ti). Die durchschnittliche Menge Manganoxydul von 1 *mg* bindet nur rund 1 *mg* SO_3, spielt also keine Rolle, und die übrigen noch vorhandenen Basenspuren sind noch weniger von Bedeutung. Demnach werden im ganzen rund 0,5 *g* SO_3 von den Basen gebunden, und es bleiben also nach der Aufschließung nur 2,0 minus 0,5 = 1,5 *g* freies Schwefeltrioxyd wirklich übrig: das sind rund 2 *g* H_2SO_4 oder praktisch 1 *ccm* konz. Schwefelsäure. Bezüglich des Falles abnorm hoher oder geringer Menge der Basen der Ammoniakfällung siehe weiter unten.

Dieser verbleibende Säuregehalt wäre also gerade recht, um nach einer anderen Methode aus der Lösung der Schmelze in einem Volumen von 100—150 *ccm* das Mangan durch Persulfat allein auszufällen, ohne daß merkliche Titanmengen mitfallen (siehe später). Man müßte dann filtrieren und reinigen (vor oder besser nach der Wägung).

Bei obiger Schmelzung von Pyrosulfat im (gereinigten) Platintiegel ohne Oxyde war die Schmelze nach dem Erkalten schwach gelb bis rötlichgelb, auch nach dem Aufnehmen mit Wasser und Erhitzen. Nachdem die Titration beendet war, wurde deshalb zur Bestimmung etwa vorhandenen Eisens mit 10 *ccm* Schwefelsäure (1:1) angesäuert, mit Schwefelwasserstoff reduziert und gleichzeitig das gelöste Platin ausgefällt, filtriert, durch Kohlensäure und Erhitzen der Schwefelwasserstoff verjagt und dann mit Permanganat titriert: Es ergab sich dabei die normale Menge Platin und 0,7 *mg* Eisenoxyd, um welchen Betrag der Gesamteisengehalt und schließlich das Eisenoxyd zu hoch wird und die Tonerde zu niedrig. Die Hauptursache der Färbung war demnach das gelöste Platin. Daraus geht aber auch hervor, daß es wichtig ist, den verwendeten Platintiegel ähnlich wie hier (noch besser wäre Colorimetrie) daraufhin zu prüfen, ob und wieviel Eisen er bei der Schmelzung mit eisenfreiem Pyrosulfat abgibt.

Versuche über die Titanoxydation durch Persulfat in schwefelsaurer Lösung.

1. 10 *ccm* Schwefelsäure (1:1) + 5 *ccm* Silbersulfatlösung (0,2%ig) + 1 *ccm* Titansulfatlösung (= 1 *mg* TiO_2) + 0,5 *g* Ammonpersulfat wurden erwärmt und gaben hierbei vorübergehend schwache Gelbfärbung. Nach Zugabe weiterer 5 *ccm* Schwefelsäure (1:1) trat die Gelbfärbung auch in der Hitze bleibend auf.

2. Derselbe Versuch mit 10 *ccm* Schwefelsäure (1:1) usw. aber ohne Titan, gab beim Erhitzen keine Färbung. Bei Zusatz einiger Tropfen der Titansulfatlösung entstand sofort die bleibende Gelbfärbung.

3. Ob Silbersalz dazu notwendig ist?: 10 *ccm* Schwefelsäure (1:1) + 5 *ccm* Wasser (um gleiche Verdünnung wie oben zu haben) + 0,5 *ccm* Titansulfat + 0,5 *g* Ammonpersulfat gaben in der Wärme Gelbfärbung, welche durch Zugabe einiger *ccm* Silbersulfatlösung sich nicht verstärkte. Also ist das Silbersalz hierbei nicht Ursache oder Mitursache der Titanoxydation, sondern letztere wird nur durch das Persulfat allein in der stark sauren warmen Lösung bewirkt.

Dieser Befund steht fürs erste in Gegensatz zu den Angaben der Literatur, wonach Titan durch Persulfat nicht oxydiert wird (z. B. Treadwell, Böttger, Rüdisüle). Unter den Versuchsbedingungen kann aus dem Persulfat zwar die Carosche Sulfomonopersäure entstehen, diese reagiert jedoch nach der Literatur [A. Rüdisüle, VII, 1. Abt., S. 735 (1929); A. Baeyer und V. Villiger[1])] gleichfalls nicht mit Titan. Es bleibt also wohl nur die Annahme, daß die sonst sehr langsame Umwandlung der Caroschen Säure in Wasserstoffsuperoxyd unter obigen Versuchsbedingungen viel schneller erfolgt und die Titanreaktion durch dieses

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **34**, 854 (1901), vorletzter Absatz.

entstandene Wasserstoffsuperoxyd bewirkt wird[1]). Dies nur bezüglich der Erklärung; für die analytische Methode ist dies ja nebensächlich, hingegen ist es von größter Bedeutung, bei welcher Säureverdünnung die Titanoxydation nicht mehr eintritt:

25 Vol.-% freie Schwefelsäure. 5 *ccm* Schwefelsäure (1:1) + 5 *ccm* Wasser — 0.5 *ccm* Titansulfat — 0.5 *g* Ammonpersulfat wurden erwärmt, wobei allmählich schwache Gelbfärbung entstand, die sich in der Hitze sehr verstärkte.

20 Vol.-% freie Schwefelsäure. 4 *ccm* Schwefelsäure (1:1) + 5.5 *ccm* Wasser + Titan und Persulfat genau wie vorher, verhielten sich beim Erwärmen ebenso.

15% Säure. 3 *ccm* Schwefelsäure (1:1) + 6.5 *ccm* Wasser + Titan und Persulfat wie vorher blieben in der Wärme völlig farblos und wurden erst nahe der Siedehitze anfangs schwach und später stark gelb.

10% Säure. 2 *ccm* Schwefelsäure (1:1) — 7.5 *ccm* Wasser + Titan und Persulfat wie vorher blieben anfangs auch in Siedehitze farblos und wurden erst allmählich gelb, während weiteren Kochens durch einige Minuten.

5% Säure. 1 *ccm* Schwefelsäure (1:1) — 8.5 *ccm* Wasser + Titan und Persulfat wie oben gab auch nach 10 Minuten langem Kochen keine Färbung. Nach dem Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur war am nächsten Tag eine minimale Gelbfärbung merklich.

Versuche unter den dem praktischen Fall angenäherten Verhältnissen:

10% Säure. 15 *ccm* Schwefelsäure (1:1), mit Wasser auf 75 *ccm* verdünnt (ungefähres Volumen auf welches vor der Manganoxydation zu konzentrieren ist), + 1 *ccm* Titansulfat — 1 *g* Ammonpersulfat. Bis zum Siedebeginn war keine Färbung zu bemerken, aber nach wenigen Minuten weiteren Erhitzens bei Siedetemperatur trat deutliche Gelbfärbung ein, die sich allmählich verstärkte.

A. 5% Säure. 7.5 *ccm* Schwefelsäure (1:1), auf 75 *ccm* verdünnt, + 1 *ccm* Titansulfat + 1 *g* Ammonpersulfat. Auch nach Sieden während ¼ Stunde entstand keine Färbung.

B. 10% Säure. 15 *ccm* Schwefelsäure usw. wie im vorletzten Versuch, aber ½ Stunde lang nur zwischen 60 und 70° C (mit eingestelltem Thermometer) erhitzt, also nicht bis zum Kochen, gab keine Spur einer Färbung.

Die in dieser Arbeit verwendeten zwei Thermometer wurden mit einem geeichten Zehntelgrad-Thermometer in der Gegend von 70° C ver-

[1]) Nach den Arbeiten von A. Travers [vergl. diese Ztschrft. **84**, 119 (1931)], auf welche ich durch Herrn Frommes wieder aufmerksam wurde, entsteht tatsächlich bei höherer Acidität die Carosche Säure, die sich in der Hitze in Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd zersetzt.

glichen, und es ergab sich dabei, daß beide nur um $\frac{1}{2}^0$, bezw. 1^0 zu hoch zeigten, also sind die angegebenen Temperaturen praktisch richtig.

Bedingungen der Manganoxydation.

C. 10% Säure. 15 *ccm* Schwefelsäure (1:1), auf 70 *ccm* mit Wasser verdünnt, + 5 *ccm* Silbersulfatlösung (0.2%ig) — 1 *ccm* Mangansulfatlösung (enthaltend 1 *mg* MnO) + 1 *g* Ammonpersulfat wurden unter Rühren mit dem Thermometer erwärmt. Bei 60° C begann die Manganoxydation und ohne weitere Temperaturerhöhung war in längstens 5 Minuten das Maximum der Färbung erreicht. Zum Vergleich wurden zwei gleich große Reagensgläser gleich hoch mit dieser Lösung gefüllt; der Inhalt des einen Reagensglases wurde bis zum Sieden erhitzt, wobei keine weitere Farbverstärkung eintrat. Das bewies im Verein mit dem Vergleich der Farbstärke bei geringerem Säuregehalt, daß bei 10% Säure und bei 60° C vollständige Manganoxydation erreicht wird.

20% Säure. 30 *ccm* Schwefelsäure (1:1), auf 70 *ccm* verdünnt, + 5 *ccm* Silbersulfatlösung + 1 *ccm* Mangansulfatlösung (1 *mg* MnO) + 1 *g* Ammonpersulfat, allmählich bis zum Sieden erhitzt, gaben keine Färbung. Also erfolgt bei 20% Säure keine Manganoxydation mehr[1]).

Versuche mit Titan und Mangan.

D und E. Zu den Versuchen A und B (siehe oben) wurden außer den 5 *ccm* Silbersulfatlösung je 1 *ccm* Mangansulfatlösung (1 *mg* MnO) und 1 *g* Ammonpersulfat gegeben; dann wurde unter Rühren mit dem Thermometer erwärmt. Bei A begann die Manganoxydation bei 60—65° C, bei B erst bei etwas über 70° C; sobald die Färbung sich rascher verstärkte, wurde die Flamme entfernt und die Einwirkung noch einige Minuten abgewartet. Die beiden Proben zeigten schließlich gleich starke Permanganatfärbung ebenso wie C (oben). Damit ergab sich, daß hierbei keine Titanoxydation eingetreten war und daß bei 5% Säuregehalt das Mangan noch nicht ausfällt, sondern ebenso oxydiert wird wie bei 10% Säure.

Da zur vollständigen Manganoxydation manchmal eine Temperatur von einigen Grad über 70° C erforderlich ist, so wurde noch untersucht, ob bei solcher Temperatur und 10% Säure schon eine Titanoxydation eintritt:

15 *ccm* Schwefelsäure (1:1), auf 70 *ccm* verdünnt, + 5 *ccm* Titansulfatlösung (= 5 *mg* TiO_2, also einem Titansäuregehalt eines Gesteins von 0.5% entsprechend) + 1 *g* Ammonpersulfat auf 80° C erhitzt, wobei die

[1]) Dies steht in Übereinstimmung mit den Arbeiten von A. Travers [vergl. diese Ztschrft. **84**, 119 (1931)], wonach bei über 15% Schwefelsäure keine Oxydation mehr erfolgt, weil dann aus dem Persulfat Wasserstoffsuperoxyd entsteht und das Permanganat reduziert.

Temperatur 5 Minuten lang bei 79—80° erhalten wurde, ergaben keine Färbung. Erst innerhalb der nächsten 5 Minunten bei derselben Temperatur entstand schwache Gelbfärbung, die sich bei Temperaturerhöhung um einige Grad rasch verstärkte. Also darf bei 10% Säure wegen des Titans nicht über 80° C erhitzt werden und nicht länger als 5 Minuten, und ist deshalb nach vollendeter Manganoxydation rasch abzukühlen.

15% Säure. 22,5 *ccm* Schwefelsäure (1:1), auf 70 *ccm* verdünnt, + 5 *ccm* Silbersulfatlösung + 1 *ccm* Mangansulfatlösung + 1 *g* Ammonpersulfat erhitzt, ergaben sogar beim Kochen keine Spur einer Permanganatfarbe.

Während also bei 10% Säure die Manganoxydation noch vollständig erfolgt, wird sie durch 15% Säure schon gänzlich verhindert. Die Grenze liegt demnach dazwischen, und es darf deshalb praktisch wegen des Mangans (aber auch wegen des Titans) nicht über 10% Schwefelsäure hinausgegangen werden[1]).

Versuche über den Säuregehalt, bei welchem die Manganfällung beginnt.

3,3% Säure (obwohl dieser Gehalt wegen Titan schon nicht mehr zulässig sein dürfte, welches nach den Literaturangaben wenigstens 5% erfordert, um sicher gelöst zu bleiben; siehe hierüber später): 5 *ccm* Schwefelsäure (1:1), auf 70 *ccm* verdünnt, + 5 *ccm* Silbersulfatlösung + 1 *ccm* Mangansulfatlösung + 1 *g* Ammonpersulfat wurden erwärmt. Die Permanganatfärbung entstand schon bei 50° C (nachdem sich knapp vorher eine gelblichbräunliche Färbung als Tendenz zur Ausfällung gezeigt hatte, die aber rasch wieder verschwand) und erreichte zwischen 60 und 65° C sehr schnell das Maximum völlig gleicher Stärke wie bei den Versuchen D und E. Also vollständige Oxydation ohne Manganfällung.

2% Säure. 3 *ccm* Schwefelsäure (1:1), sonst genau wie im vorigen Versuch. Die Oxydation verlief zwischen 50 und 60° C gut, ohne Trübung und auch quantitativ wie der Vergleich zeigte.

1% Säure. 1,5 *ccm* Schwefelsäure (1:1), sonst wie vorher: Bei etwa 50° beginnende bräunliche Trübung, die sich bald verstärkte und nach längerem höheren Erhitzen wohl teilweise in die Permanganatfarbe überging, aber nur mehr schwierig und unvollständig, wodurch auch ein anderer Farbton entstand.

---

[1]) Ein nach Fertigstellung dieses Manuskriptteils erschienenes Referat über eine Arbeit von T. Yamamoto [Bull. Inst. physic. chem. Res. **12**, 31 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 2625 (1934)] bringt von praktischer Bedeutung für meine Methode nur die Angabe, daß beim Persulfatverfahren die Lösung höchstens 2 n an Schwefelsäure sein darf. Das wären 98 *g* H_2SO_4 oder rund 55 *ccm* konz. Schwefelsäure in 1 *l* = 5,5 Vol.-%.

Also ist 2% freie Schwefelsäure der Minimalgehalt für die glatte Manganoxydation.

Erst mehrere Jahre nach völligem Abschluß dieser Untersuchung fand ich eine wichtige Arbeit von B. von Horváth „Über die quantitative Bestimmung des Mangans im Boden"[1]). Auf S. 589 heißt es dort, daß die Oxydation mit Silber und Persulfat nach Marshalls Methode nur dann glatt verläuft, wenn sie u. a. „4. keine Sulfate" enthält (!). Seite 591, Mitte, schreibt der Autor jedoch: „Die Oxydation zu Permangansäure geht 4. in schwefelsaurer Lösung am glattesten und schnellsten vor sich: in salpetersaurem Medium nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ab". S. 591, oben, sind Angaben bezüglich des Schwefelsäuregehaltes bei Ausfällung des Mangans, ohne Silber: Mangandioxyd entsteht (bei 3 *mg* Mn in 20 *ccm*) nur bis zu 13.6% Schwefelsäuregehalt, bei höherer Schwefelsäurekonzentration bleibt die Lösung aber farblos. Bei 0.2 *mg* Mn in 20 *ccm* bildet sich das Mangandioxyd nur bis zu 3.4% Schwefelsäuregehalt und von 8.5% Schwefelsäurekonzentration aufwärts entsteht kein Mangandioxyd, die Lösung bleibt farblos. Nach S. 592 werden 4—5 *g* Ammonpersulfat genommen und angegeben „Die zweckmäßigste Konzentration an Schwefelsäure ist nach meinen Versuchen die 5%ige[2]). Bei geringerer Schwefelsäurekonzentration erfolgt keine Oxydation". Über die untere Grenze ist jedoch nichts Näheres angegeben und eine obere wird für die Oxydation zu Permanganat nicht einmal angedeutet.

Versuche über den Säuregehalt, bei welchem die Titanausfällung beginnt.

Quantitative Angaben darüber, wie wenig Schwefelsäure vorhanden sein darf zur Titanfällung durch Kochen, konnten in der analytischen Literatur nicht gefunden werden[3]).

3% Säure. 140 *ccm* Wasser + 9 *ccm* Schwefelsäure (1:1) — 5.0 *ccm* Titansulfatlösung (5 *mg* TiO_2) wurden bis nahe zum Sieden erhitzt und im Becherglas auf Drahtnetz über kleiner Flamme weiter erhitzt, bis Konzentration auf die Hälfte eingetreten war (Säuregehalt 6%). Hierbei entstand keine Spur einer Trübung oder gar Fällung. Zur Prüfung, ob ein Teil des Titans durch solches Erhitzen bei geringem Säuregehalt vielleicht in eine Form übergeht, die durch Wasserstoffsuperoxyd nicht mehr oxydierbar ist, und deshalb bei der Colorimetrie verloren geht — wie in der Literatur behauptet wird — wurde abgekühlt und nach Oxydation durch Wasserstoffsuperoxyd auf 75 *ccm* mit Wasser aufgefüllt. Diese

[1]) Diese Ztschrft. **53**, 581 (1914). — [2]) Was mit meinen Ergebnissen übereinstimmt. O. H. — [3]) Obwohl es sich hier doch um eine Frage handelt, welche für die ältere Methode der Titanbestimmung durch hydrolytische Ausfällung in Siedehitze von größter Bedeutung war.

Lösung wurde verglichen mit einer solchen aus 9 *ccm* Schwefelsäure (1:1), die auf etwas unter 70 *ccm* verdünnt, mit 5,0 *ccm* obiger Titansulfatlösung sowie mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt, und auf 75 *ccm* aufgefüllt worden war. Es zeigte sich kein merklicher Unterschied der beiden Farbstärken. In anfänglich 3% Säure enthaltender Lösung ist also Titan durch das lange Erhitzen weder ausgefallen noch auch in nicht oxydierbare Form übergegangen. Es ist deshalb, um dies zu verhindern, nicht notwendig, daß die Titanlösung wenigstens 5% freie Säure enthalten muß, wie die Literatur über die Titancolorimetrie angibt [Dunnington, Faber[1])].

Derselbe Versuch wie mit 3% wurde nun mit 2%, 1% und ½% freier Schwefelsäure in 150 *ccm* Anfangsvolumen unter Konzentrierung auf die Hälfte (Dauer etwa 1 Stunde) ausgeführt, mit colorimetrischer Vergleichung zum Schluß im Volumen von 75 *ccm*. Alle diese Versuche gaben keine Trübung, sondern gleiche Farbstärken wie die vorigen; ein Beweis dafür, daß auch bei so geringem Säuregehalt in dieser Zeit noch keine Fällung oder Bildung nicht oxydierbarer meta-Titansäure erfolgt.

Der gleiche Versuch ohne Säurezusatz, nur mit 145 *ccm* Wasser und 5 *ccm* derselben Titansulfatlösung. Da letztere selbst 5% freie Schwefelsäure (= 0,25 *ccm*) enthielt, so war der Gehalt der ganzen Versuchsflüssigkeit 0,16 Vol.-% Säure. Beim Erreichen der Siedehitze entstand eine Trübung, die sich immer mehr verstärkte und zur Titanfällung führte.

Die Grenze des Beginns der Titanausfällung liegt demnach zwischen 0,5% und 0,2% freier Schwefelsäure. Literaturangaben, welche mindestens 5 oder gar 10% freier Säure zur Vermeidung einer Titanfällung fordern, sind also stark übertrieben. Nur wenn Titansulfatlösungen sehr lange aufbewahrt werden, tritt nach meiner Erfahrung, auch bei wenigen Prozenten freier Säure, nach Jahren manchmal allmählich eine geringe Fällung sogar bei Zimmertemperatur ein.

Um festzustellen, ob vielleicht größere Mengen von Alkalisulfat, wie sie im praktischen Fall vorliegen, die Ausfällung befördern, wurde ein Versuch mit 1% Säuregehalt unter Zusatz von 2,7 *g* Kaliumsulfat und 2,6 *g* Natriumsulfat (das sind die aus der Aufschließungsmenge von je 4 *g* Kalium- und Natriumpyrosulfat entstehenden Mengen der normalen Sulfate) wiederholt ausgeführt, wobei sich in der Siedehitze wie auch beim Konzentrieren bis auf die Hälfte keine Trübung oder gar Fällung einstellte. Diese Mengen Alkalisulfat haben also keinen merklich begünstigenden Einfluß auf die Fällbarkeit des Titans.

Wegen des Titans könnte man demnach mit dem Säuregehalt bis auf 1% heruntergehen, bei welchem aber schon Manganausfällung be-

[1]) Siehe W. F. Hillebrand, Analyse der Silicat- und Carbonatgesteine, S. 133 (1919).

ginnt. Da jedoch ein Anfangssäuregehalt von 1% durch das Konzentrieren auf etwa 75 *ccm* sich ohnedies auf 2% erhöht, bei dem die Manganoxydation noch glatt vor sich geht, so wäre dieser Säuregehalt wohl anwendbar. Es ist sehr günstig, daß man nicht wegen des Titans auf über 5% Säure gehen muß (wie manche Literaturstellen vermuten ließen), weil man dadurch sicher ist, daß auch sogar bei Siedehitze in $^1/_4$ Stunde kein Titan oxydiert wird.

Das Gesamtergebnis ist daher, daß bei 2% Säureminimum das Mangan noch glatt oxydiert wird, ohne Titanfällung; und daß bei 10% Säuremaximum das Mangan noch vollständig oxydiert wird, ohne Titanoxydation.

Es wurden nun dem praktischen Analysenfall angenäherte Versuche ausgeführt, unter Zusatz der hier in Betracht kommenden Gesteinsbestandteile, bei 3 Vol.-% Säure, verbunden mit der Feststellung, welche kleinen Mengen Mangan auf diese Art noch bestimmbar sind: Entsprechend den Durchschnittsgehalten wurden 0.15 *g* Al_2O_3, 0.08 *g* Fe_2O_3, 5 *mg* TiO_2 und nur 0.2 *mg* MnO in Form von 1.0 *g* Aluminiumsulfat (16.4% Al_2O_3), 0.25 *g* Ferrisulfat (28.2% Fe_2O_3), 5 *ccm* Titansulfatlösung und 2 *ccm* Mangansulfatlösung (0.1 *mg* MnO 1 *ccm*) in 65 *ccm* Wasser unter Zusatz von 5 *ccm* Schwefelsäure (1:1) in der Wärme gelöst, unter Zugabe der je 4 *g* Kalium- und Natriumpyrosulfat entsprechenden Menge neutraler Alkalisulfate, das sind 2.7 *g* Kaliumsulfat und 2.6 *g* Natriumsulfat wasserfrei. Nach dem Abkühlen wurden 5 *ccm* Silbersulfatlösung und 1 *g* Persulfat zugegeben, worauf in der Hitze sehr deutliche Permanganatfarbe erhalten wurde, die auch nach Auffüllen auf 100 *ccm* sehr deutlich blieb.

Derselbe Versuch, aber nur mit 0.1 *mg* MnO. Nach der Silbersulfatzugabe und vor dem Persulfatzusatz wurde die Flüssigkeit halbiert und nur die eine Hälfte mit $^1/_2$ *g* Persulfat erhitzt: Es trat noch eine Färbung ein, die besonders bei Vergleich mit der anderen Hälfte oder auch mit Wasser, sowie mit Ferrisulfatlösung deutlich sichtbar war.

Die Ferrisulfatfärbung stört auch bei diesen kleinen Manganmengen in der Kälte kaum merklich. Das zeigte sich durch Vergleich der Farbe des beschriebenen Versuchs mit 0.1 *mg* MnO und einem anderen Versuch, der nur mit 65 *ccm* Wasser, 0.1 *mg* MnO, 5 *ccm* Schwefelsäure (1:1), 5 *ccm* Silbersulfatlösung und 1 *g* Persulfat ausgeführt wurde, wobei sich ein kaum merklicher Unterschied ergab; die reine Manganprobe (ohne Fe, Al, Ti und Alkalisulfat) war nur um eine Spur lichter, so daß zwischen diesen beiden Versuchen viel weniger Unterschied bestand als zwischen den zwei oben beschriebenen Versuchen mit 0.1 und 0.2 *mg* MnO unter Zumischung der anderen Bestandteile. Daraus geht auch hervor, daß die vorhandenen Mengen Alkalisulfat die Colorimetrie solcher Manganspuren nicht wesentlich beeinflussen.

Ein Versuch mit nur 0,05 *mg* MnO (ohne Zusatz der anderen Basensulfate) ergab ebenso wie die Verdünnung der Hälfte der oxydierten 0,1 *mg* MnO-Probe (ohne Basen) auf das doppelte Volumen, und ebenso wie die Verdünnung der Hälfte der oxydierten 0,1 *mg* MnO-Probe (mit den Basen) auf das Doppelte, eine merkliche Färbung, die mit Sicherheit aber nur mehr bei Vergleich mit Wasser oder Ferrisulfatlösung feststellbar war.

Die praktische Grenze der noch sicher erfaßbaren Menge liegt also um 0,1 *mg* MnO, bezw. 0,01% MnO bei normaler Einwage.

Zur möglichst genauen Bestimmung solcher Minimalmengen wird man zweckmäßig der Vergleichslösung einen der Probe ähnlichen Ferrisulfatgehalt zusetzen. Da der Eisengehalt der Probe aber nicht vor dem Mangan bestimmbar ist (Einführung von Permanganat bei der Eisentitration), so wird man sich hier vorteilhaft des in der Arbeitsvorschrift dargestellten Korrekturverfahrens bedienen. Die störende Ferrisulfatfärbung ließe sich zwar durch Phosphorsäure aufheben, dann müßte man aber zwecks einer genauen Titanbestimmung (die durch Phosphorsäure beeinflußt wird) auch der Titanvergleichslösung entsprechend viel Phosphorsäure zusetzen oder das Titan vor dem Mangan bestimmen. Zur Feststellung, ob die nötige Menge Phosphorsäure die Colorimetrie solcher Manganspuren beeinflußt (und der Manganvergleichslösung auch Phosphorsäure zuzusetzen wäre), wurde durch Versuche ermittelt, daß gewöhnlich 1 *ccm* Phosphorsäure (D 1,70) genügt, um die Färbung normaler Eisenmengen in 75—100 *ccm* zu beseitigen, und daß dadurch der Permanganatfarbton bedeutend reiner wird. Durch weitere Vergleichsversuche mit gleichen Permanganatlösungen ohne Phosphorsäure ergab sich, daß diese Menge Phosphorsäure im Volumen von 75—100 *ccm*, sowohl beim Durchschnittsgehalt von rund 1 *mg* MnO als auch bei Spuren von nur 0,1 *mg* MnO, die Permanganatfärbung nicht merklich beeinflußt.

In Anbetracht der früher festgestellten äußersten Grenzen von rund 2 und 10 Vol.-% freier Schwefelsäure, wird man — um ganz sicher zu gehen — sowohl wegen Mangan als auch wegen Titan einen dazwischenliegenden Säuregehalt von im Mittel 6% anstreben, praktisch also sich zwischen 5—7% halten[1]). Dann bleibt nach oben wie auch nach unten sogar noch ein Spielraum von je 3—4%. Das ist auch deshalb vorteilhaft, weil die beiden äußeren Grenzen auch dann nicht überschritten werden, wenn durch abnormen Verlauf der Pyrosulfatschmelze (bezüglich Dauer und Temperatur) die verdampfte und dadurch auch die übrigbleibende

[1]) In der Praxis zeigte sich anfangs, daß manchmal die Manganoxydation bei einem Säuregehalt von 3½% und weniger durch Mißfärbung oder gar Trübung unzuverläßig wurde, was allerdings eine ganz unerwartete andere Ursache hatte, siehe später.

Menge freier Säure sich etwas ändert. Auch treten kleine Schwankungen dadurch ein, daß das Volumen, in welchem die Oxydation erfolgt, nicht immer genau gleich groß ist.

Bezüglich der Berechnung der zuzusetzenden Säuremenge und der Grenzen, innerhalb welcher die Schwefelsäureverdampfung bei der Pyrosulfataufschließung (bezw. der Säurezusatz nachher) schwanken darf, zeigt eine Überschlagsrechnung folgendes:

Der Säuregehalt ist auf Grund vorheriger Versuche bei der Oxydation auf 5—7 Vol.-% zu halten, darf also in einem Oxydationsvolumen von etwa 100 *ccm* 5—7 (Mittel 6) *ccm* konz. Schwefelsäure betragen oder 10—14 (Mittel 12) *ccm* Schwefelsäure (1:1). Ursprünglich sind 2.8 *g* freie Säure vorhanden, wovon durchschnittlich 0.5 *g* SO_3 von den Basen gebunden werden, also bleiben 2.3 *g* freie Säure. Davon sind nach einer Verdampfung von 0.8 *g* rund 1.5 *g* freies Schwefeltrioxyd wirklich übrig: das sind 1.9 *g* H_2SO_4 — 1 *ccm* H_2SO_4 oder 2 *ccm* Schwefelsäure (1:1)*). Da aber 10—14 (durchschnittlich 12) *ccm* Schwefelsäure (1:1) im ganzen vorhanden sein sollen und 2 *ccm* (1:1) aus dem Pyrosulfat übrigbleiben, so sind noch 8—12, im Mittel 10 *ccm* Schwefelsäure (1:1) zuzusetzen. Nimmt man den Durchschnitt, 10 *ccm* (1:1), so kann also ohne Schaden bis zu 2 *ccm* Schwefelsäure (1:1) weniger oder mehr zugesetzt werden. Und läßt man die 10 *ccm* (1:1) konstant (kleine 10 *ccm*-Mensur), so kann von der Pyrosulfataufschließung bis 2 *ccm* (1:1) mehr oder weniger vorhanden sein, entsprechend rund 1.5 *g* SO_3 mehr oder weniger als 1.5 *g* freies Schwefeltrioxyd (welche nach der Aufschließung durchschnittlich verbleiben) — das wären bis zu 3 *g* (1.5 — 1.5), bezw. 0 *g* (1.5 - 1.5) — ohne daß eine Korrektur des Säurezusatzes erforderlich ist. Das heißt, die Gewichtsabnahme nach der Pyrosulfatschmelzung könnte sogar gleich Null (0.8 — 1.5) sein (was praktisch gar nicht vorkommen kann), und könnte bis zu 2.3 *g* ansteigen (0.8 — 1.5 = 2.8—0.5 von den Basen gebunden), was auch ein ganz außergewöhnlicher Fall wäre, daß bei nur halbwegs richtig geleiteter Aufschließung, die ganze nicht von den Basen gebundene Schwefelsäure, 3mal so viel als normal, verdampft. Das alles ergibt also praktisch, daß man den Verdampfungsgewichtsverlust bei der Pyrosulfataufschließung normalerweise gar nicht zu kontrollieren braucht.

Berücksichtigt man, daß das Oxydationsvolumen nicht 100 *ccm*, sondern praktisch meist nur etwa 90 *ccm* beträgt, so wären, um den obigen mittleren Säuregehalt zu erzielen, eigentlich nur 9 *ccm* Schwefelsäure (1:1) zuzusetzen [statt 6 *ccm* konz. Säure für 100 *ccm* nur 5.4 *ccm* für 90, das sind 11 *ccm* (1:1), minus 2 *ccm*, welche schon vorhanden sind, also 9 *ccm* (1:1)]. Doch auch die Vernachlässigung dieses Umstandes ist wegen

*) Aus dem Persulfat entsteht zwar auch freie Schwefelsäure, aber bei Verwendung von 1 *g* Persulfat weniger als 0.5 *g* oder 0.25 *ccm* Schwefelsäure, welche demnach im Säuregehalt hier keine Rolle spielen.

der nur kleinen, dadurch entstehenden Erhöhung des Säuregehaltes um rund 0,5% (6:90 = x : 100; x = 6,6) praktisch belanglos.

Ein Spielraum nach oben und unten im zulässigen Säuregehalt und ein Anstreben eines mittleren, ist ferner deshalb notwendig, weil bei manchen Gesteinen auch bezüglich der Menge der Sesquioxyde und der dadurch gebundenen Säure größere Abweichungen nach beiden Richtungen entstehen. Hinsichtlich abnorm hoher oder niedriger Gehalte an Sesquioxyden erhält man ja ein verläßliches Urteil bei der Wägung ihrer Summe im Ammoniakniederschlag. Man kann dann dementsprechend nach der Pyrosulfataufschließung den Säurezusatz nach Berechnung abändern, oder nach dem Auflösen der Schmelze durch kaltes Wasser die noch vorhandene Säure mit Alkalihydroxyd oder -carbonat neutralisieren und dann den richtigen Säuregehalt zusetzen. Aber genau besehen, ist irgendwelche Vorsorge solcher Art glücklicherweise sogar bei den Abnormitäten überhaupt nicht notwendig. Denn wenn wir die obere und untere Grenze der Sesquioxydmenge nicht nur auf 0,30 *g*, bezw. 0,20 *g* erweitern, sondern bis zu den äußersten Extremen gehen, so finden wir[1]) als Minimum für die säurebindende Summe von Aluminiumoxyd + Gesamteisenoxyd + Titandioxyd rund 10%, bezw. 0,1 *g* (bei Olivinfels, Dunit, manchen Peridotiten). Und als praktisches Maximum haben wir z. B. bei Syenit, Gabbro, Diorit rund 30—35%; bei Ton, Tonschiefer und Schieferton 35—40%; bei Phyllit und Cumberlandit sogar bis zu 60%. Titanomagnetitspinellite reichen zwar bis zu 75 und 95% hinauf, doch kann man bei diesen nicht mehr von Silicatgesteinen sprechen, da sie nur wenige Prozent Kieselsäure enthalten. Die praktische äußerste Grenze bei Silicatgesteinen wird also bei 60% liegen, was in dieser Hinsicht bereits der Bauxitanalyse entspricht.

Berechnen wir die den extremen Sesquioxyd-Gehalten entsprechenden Mengen freier Säure, so erhalten wir (unter Berücksichtigung des Umstandes, daß nach Abzug der Verdampfung 2,0 *g* SO_3 frei vorhanden sind und daß davon die durchschnittlichen 0,24 *g* Sesquioxyde 0,5 *g* SO_3 binden, so daß 1,5 *g* SO_3 frei verbleiben) folgendes:

Bei 0,10 *g* Sesquioxyden (bindend 0,2 *g* SO_3): 2,0 *g* SO_3 minus 0,2 *g* = 1,8 *g* freies Schwefeltrioxyd bleiben übrig, anstatt durchschnittlich 1,5 *g*.

Bei 0,60 *g* Sesquioxyden (bindend 1,2 *g* SO_3): 2,0 *g* SO_3 minus 1,2 *g* = 0,8 *g* freies Schwefeltrioxyd bleiben übrig, anstatt durchschnittlich 1,5 *g*.

Beim Minimum wären also (1,8—1,5 =) 0,3 *g* freies Schwefeltrioxyd [= 0,37 *g* H_2SO_4 = 0,2 *ccm* konz. Schwefelsäure = 0,4 *ccm* (1:1)] mehr vorhanden und daher weniger zuzugeben als im Normalfall. Und beim Maximum wären (1,5—0,8 =) 0,7 *g* freies Schwefeltrioxyd [= 0,86 *g* H_2SO_4 = 0,47 *ccm* konz. Schwefelsäure = 0,9 *ccm* (1:1)] weniger vorhanden

[1]) Siehe z. B. die Analysensammlungen von Osann, Rosenbusch usw.

und daher mehr zuzugeben als normal. Da die Säuremenge aber zwischen 8 und 12 *ccm* (1:1) schwanken darf, so sind bei Zugabe von 10 *ccm* (1:1) obige Abweichungen von 0.4, bezw. 0.9 *ccm* (1:1) ohne Einfluß und brauchen deshalb nicht berücksichtigt zu werden.

Nur in dem Fall, daß beide Abweichungsquellen (Erhitzungsdauer, bezw. -Stärke und Sesquioxydgehalt) ein außerordentliches Ausmaß annehmen[1]), besonders bei abnorm hohem Sesquioxydgehalt, wird man sicherheitshalber die Schwefelsäureverdampfung durch Wägung bestimmen und aus der Menge der Sesquioxyde korrigierend die zuzusetzende Säuremenge ableiten. Bei dieser Berechnung der gebundenen Säure wird man sich der Verhältniszahl für Aluminium (Al_2O_3:3 SO_3 = 102:240; rund $1:2^1{}_2$) oder Eisen (Fe_2O_3:3 SO_3 = 160:240; rund $1:1^1{}_2$) bedienen, je nachdem das Aussehen des Niederschlages auf stark vorherrschende Tonerde oder Eisenoxyd hinweist. Normalerweise wird man, ohne hier in Betracht kommenden Fehler, einfach das mittlere Verhältnis 1:2 nehmen[2]), welches überdies auch den Verhältniszahlen für TiO_2:2 SO_3 (80:160) entspricht.

Bezüglich der schon erwähnten Mißfärbungen oder gar Trübungen, welche in der Kälte bestehen bleiben und eine Colorimetrie besonders der kleinen Mengen Mangan fast unmöglich machen, wurden viele Versuche unternommen, um ihre Natur, bezw. Ursache und Vermeidung aufzuklären. Das Ergebnis davon war, daß es sich dabei manchmal um eine teilweise Manganausscheidung handelt, trotz eines Säuregehaltes, bei dem eine solche nach den Versuchen noch nicht in Betracht käme, welcher Säuregehalt auch eine hydrolytische Zersetzung des Ferrisulfates ausschloß. In anderen Fällen aber handelte es sich nicht um Manganausscheidung, auch war nicht die Ferrisulfatfärbung die Ursache, ebensowenig Chrom. Nitratbildung aus dem Ammonpersulfat konnte auch nicht die Ursache bilden, da normalerweise sogar bei der Verwendung von Silbernitrat diese Störung nicht eintritt. In der Originalliteratur wurden wohl Möglichkeiten von Entfärbung oder auch Manganausfällung erwähnt, aber nichts über eine Störung durch solche Mißfärbungen, welche sich durch die gegen beginnende Manganausfällung empfohlenen Mittel meist nicht beseitigen ließen, wie z. B. durch Natriumsulfit oder schweflige Säure.

Von vielen diesbezüglichen Versuchen sei nur angeführt, daß einmal nach dem Abkühlen die Mißfärbung durch Natriumsulfit völlig entfernt

[1]) In gleicher Richtung wirken sie ja gewöhnlich, da Verringerung, bezw. Erhöhung der Sesquioxydmenge schnellere, bezw. langsamere Aufschließung mit sich bringt, also geringere, bezw. stärkere Verdampfung. [2]) Bei den Durchschnittsgehalten ist doppelt so viel Tonerde vorhanden als Gesamteisenoxyd (15% gegenüber 7—8%). Nun erfordern 102 Teile Tonerde 240 SO_3, und 51 Teile Eisenoxyd 76 SO_3. 102 + 51 = 153 Teile Aluminium- und Eisenoxyd brauchen also zusammen 240 + 76 = 316 SO_3, das ist sehr nahe 1:2.

werden konnte, beim Erwärmen aber wieder entstand, ähnlich jener welche vor Ausfällung von Manganspuren mit Persulfat aus schwach saurer Lösung sich bildet. Bei nunmehriger neuerlicher Reduktion konnte die Trübung aber nicht mehr beseitigt werden. Zu wenig Säure ist sicher nicht die Ursache, weil das Mangan bei diesbezüglichen Versuchen erst bei viel geringerem Säuregehalt ausfiel. Eisen und Titan können auch nicht die Ursache sein, da beim vorausgegangenen Erhitzen während des Lösens der Schmelze, sowie beim Konzentrieren keine solche Trübung erfolgt. Auch der direkte Versuch mit Ferrisulfat in 2%iger Schwefelsäure gab sogar beim Kochen keine Spur einer Trübung, und die Färbung war viel schwächer und reiner als die fragliche, oben beschriebene. Auch aus den synthetischen Versuchen ist klar, daß nicht das Eisen die Ursache sein kann. Ferner wurden 0,25 *g* Ferrisulfat in 100 *ccm* Wasser und wenigen *ccm* Schwefelsäure (1 :1) in der Wärme mit Permanganatvergleichslösung (0,2 *mg* MnO/10 *ccm*) versetzt, wobei nach Zugabe der ersten *ccm* nur beim Vergleich mit einer kein Permanganat enthaltenden gleichen Lösung eine Färbungsänderung festzustellen war. Ohne solchen Vergleich wurde die Permanganatfarbe in der sauren Ferrisulfatlösung erst von etwa 5 *ccm* Permanganatlösung (= 0,1 *mg* MnO) an sicher bemerkbar; nach dem Abkühlen deutlicher und reiner, jedoch anders als mit gleicher Permanganatmenge gefärbtes Wasser ohne Eisen; durch 1 *ccm* Phosphorsäure kam die reine Permanganatfarbe hervor. Alles ein Beweis dafür, daß die praktische Mißfärbung nicht von der Ferrisulfatfarbe herrührt.

Auch Chromfärbung oder -hydrolyse, bezw. Chromatbildung kann nicht die Ursache sein, weil (ganz abgesehen von der Frage, ob bei der Ammoniak-Wasserstoffsuperoxydfällung die kleinen Chromspuren der Gesteine gelöst bleiben oder mitgefällt werden, worüber besonders berichtet werden soll) bei den colorimetrischen Manganbestimmungen in besonderem Anteil, aber durch Flußsäureaufschließung solche Störungen nicht auftraten.

Nach H. E. Walters[1]) soll das Ammonpersulfat feucht verwendet werden; jedoch kann das trockene Reagens nicht die Störung verursacht haben, weil bei den synthetischen Versuchen auch trockenes Persulfat ohne Störung verwendet worden ist.

H. Marshall[2]) nahm nur 1 Tropfen verdünnte Silbernitratlösung, weil sonst leicht Ausscheidung von Silberperoxyd erfolgte.

Es wurden deshalb Versuche ausgeführt, ob Bildung von Silberperoxyd die Ursache der Mißfärbung oder Trübung sein kann: 15 *ccm* Wasser, mit 0,5 *g* Ammonpersulfat + 10 Tropfen Silbernitratlösung (5%ig) erhitzt, gaben sehr schwache gelbbräunliche Färbung. 10 *ccm* Wasser, mit

[1]) Chem. News **84**, 239 (1901) (nicht 248 wie häufig falsch zitiert wird). — [2]) Chem. News **83**, 76 (1901); vergl. diese Ztschrft. **43**, 418 (1904).

1 *g* Ammonpersulfat — 10 Tropfen Silbernitratlösung erhitzt, gaben nach einigen Minuten nahe der Siedehitze sehr deutliche bräunliche Färbung, dann Trübung und einen geringen Niederschlag. Derselbe Versuch, aber mit 2 *g* Ammonpersulfat, ergab starke bräunliche Färbung, deutliche Trübung und einen sehr feinen Niederschlag. So hohe Persulfat- und Silberkonzentrationen kommen aber bei der praktischen Bestimmung nach dieser neuen Methode nicht vor.

Die Tatsache, daß diese Störung bei den synthetischen Versuchen mit denselben Bestandteilen wie im praktischen Fall nicht auftrat, führte schließlich zu der äußerst unwahrscheinlichen Vermutung, daß das während der Pyrosulfataufschließung im Platintiegel gelöste Platin vielleicht die Störung verursacht, da es der einzige Bestandteil ist, der bei den synthetischen Gemischen gegenüber dem praktischen Fall fehlte.

Es wurde deshalb die Lösung einer Gesteinsanalyse, in welcher die Manganbestimmung durch die Mißfärbung (trotz Phosphorsäurezusatz) mißlungen war, einige Zeit gekocht zur Zerstörung des Persulfats (wobei die Färbung verschwand und nur mehr die Ferrisulfatfarbe zurückblieb) und dann das Platin samt dem Silber durch Einleiten von Schwefelwasserstoff und schließliches Erhitzen ausgefällt. Das Filtrat davon wurde in einer Porzellanschale konzentriert, wodurch gleichzeitig der Schwefelwasserstoff vertrieben wurde. Dann wurden in einem Becherglas zur Oxydation einer geringen Schwefelausscheidung, sowie etwa noch vorhandener Schwefelwasserstoffreste und auch des Ferroeisens 0.25 *g* Ammonpersulfat zugegeben: nun wurde einige Zeit in der Wärme stehen gelassen bis zur völligen Klärung. Hierauf wurde abgekühlt und in einem Volumen von etwa 100 *ccm* bei 7% Säuregehalt mit 0.5 *g* Ammonpersulfat versetzt, dann mit 5 *ccm* Silbersulfatlösung und erwärmt. Dabei entstand nur eine spurenhafte weiße Chlorsilbertrübung[1]) von einem kleinen Chlorgehalt des Persulfats. Jedoch auch nach längerem Erwärmen trat keine Spur von Permanganatbildung ein. Der Angabe von Walters entsprechend wurden nun noch 0,5 *g* feuchtes Ammonpersulfat zugegeben, worauf schon nach wenigen Minuten weiteren Erhitzens, bei 70—75° C, ohne jede Störung die reine Permanganatfarbe auftrat (welche tagelang rein bestehen blieb). Nach dem Abkühlen ließ sich sehr gut colorimetrieren. Längere Zeit weiter kochen darf man nicht, weil sonst die Permanganatfärbung wieder verschwinden kann. Es ist demnach das gelöste Platin als Ursache der Mißfärbung festgestellt: es muß deshalb wie oben durch Schwefelwasserstoff vorher ausgefällt werden. Nebenbei bestätigte sich hier wider Erwarten die Angabe von Walters, daß feuchtes Ammon-

[1]) Schwache Opalescenz ist unschädlich, verschwindet beim weiteren Erwärmen. Stärkere Trübung ist aber unzulässig und müßte durch Filtrieren beseitigt werden, weshalb vorteilhaft das Persulfat auf Chlor zu prüfen und eine chlorfreie Sorte zu verwenden ist.

persulfat vorzuziehen ist. Bei Kaliumpersulfat, das stets trocken verwendet wurde, hat sich aber im Verlauf einer 10jährigen Erfahrung nie das Ausbleiben der Oxydation, bezw. die Notwendigkeit einer Anwendung im feuchten Zustand gezeigt.

Dann wurden noch direkte Kontrollversuche ausgeführt, ob die Störung vom gelösten Platin herrührt:

Im Platintiegel wurden 3 *g* Kalium- und 4 *g* Natriumpyrosulfat (ohne irgend eine Beimischung) als Blindversuch 5 Stunden lang geschmolzen wie bei der Aufschließung. Dann wurde in 100 *ccm* Wasser gelöst, unter Zusatz von 12 *ccm* Schwefelsäure (1:1), und erwärmt. Die Lösung zeigte (ebenso wie die abgekühlte Schmelze) auch nach dem Erkalten eine deutliche gelbliche Färbung[1]) und wurde nun mit 2 *ccm* Mangansulfatlösung (= 0.2 *mg* MnO) versetzt, ferner mit 10 *ccm* Silbersulfatlösung (0.2% ig), sowie 1 *g* Ammonpersulfat und wieder erwärmt. Bald trat eine sich verstärkende Opalescenz ein, beim weiteren Erhitzen eine gelblichbräunliche Färbung, allmählich Trübung und schließlich bei 80° C ein trübes bräunliches Weinrot. Nach Zugabe weiterer 2 *ccm* obiger Manganlösung wurde die Mißfärbung noch ärger, für die Colorimetrie völlig unbrauchbar. Am nächsten Tag hatte sich ein manganhaltiger, feinflockiger bräunlicher Niederschlag abgesetzt, und die überstehende Flüssigkeit zeigte eine reinere Permanganatfarbe.

Genau der gleiche Versuch, mit Silbersulfat und Ammonpersulfat, nur ohne Manganzusatz, ergab zwischen 60 und 70° ein Opalisieren und lichtbräunliche Färbung, aber auch nach längerem Erhitzen nahe dem Siedepunkt keine weitere Veränderung. Nach dem Abkühlen wurden 10 *ccm* reine Permanganatlösung (= 0.2 *mg* MnO) zugegeben, worauf die Mißfarbe auftrat, die bei Vergleich mit der reinen Permanganatlösung und auch bei Vergleich mit Manganlösungen gleichen Gehaltes, welche in Abwesenheit von Platin oxydiert worden waren, noch mehr auffiel.

Diese Störung wird also vom gelösten Platin verursacht, bezw. von dessen Einwirkung auf die Manganoxydation, und tritt auch tatsächlich nach Entfernung des Platins — welche deshalb unbedingt notwendig ist — nicht ein.

Weiter wurden Versuche darüber ausgeführt, ob das Ammonpersulfat (aus dem Nitrat entstehen kann, das bei der Eisentitration stören würde) durch Kaliumpersulfat ersetzt werden kann. Es zeigte sich dabei unter Verwendung eines chlorfreien Präparates, das trocken zugegeben wurde, daß mit reinen Mangansulfatlösungen die Oxydation schon bei 45—50° C eintrat und daß die Permanganatfarbe sehr rein war. In praktischen Gesteinsanalysen mit 7% Säuregehalt wurde gefunden, daß mit 0.5—1 *g*

[1]) Nach früheren Versuchen vom gelösten Platin herrührend.

trockenem Kaliumpersulfat die Oxydation zwischen 60 und 70° beginnt, worauf man sie wie bei Ammonpersulfat wenige Minuten bei 70—80° C vor sich gehen läßt und dann abkühlt, wodurch eine reine Farbe gleicher Stärke erhalten wird.

Falls beim Silberzusatz eine Trübung eintritt (von Salmiak- oder Salzsäuredämpfen, welche durch die Geräte oder aus der Laboratoriumsluft in die Flüssigkeit gelangten; in der Schmelze selbst kann ja kein Chlor vorhanden sein, da es durch die Schwefelsäure ausgetrieben würde), so ist sie zu entfernen, weil sonst beim Persulfatzusatz und Oxydieren auch eine andere Farbnuance entsteht, welche genaues Colorimetrieren ausschließt. Deshalb ist in solchem Fall nach dem Silberzusatz länger zu erwärmen unter Schütteln und starkem Umrühren bis zum beginnenden Ballen der Trübung, und dann mit Filterbrei durch ein dichtes Filter zu filtrieren bis zur Klärung. Um das zu vermeiden, empfiehlt sich hier besonders saubere Arbeit, neuerliches Auswaschen der zu benutzenden Gefäße knapp vor der Verwendung, Fernhalten von Salzsäure- und Salmiakdämpfen, gegebenenfalls durch vorhergehendes Lüften, und ein chlorfreies Persulfat.

Über die elektrochemische Reduktion des Europiums.

Von

W. Kapfenberger.

Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Dresden.

[Eingegangen am 13. Februar 1936.]

Um für spektralanalytische Untersuchungen reines Europium zu gewinnen, haben wir bereits seit längerer Zeit an dem Problem der elektrochemischen Gewinnung dieses Elementes und anderer seltener Erden gearbeitet. Eine vor kurzem erschienene Arbeit[1]) veranlaßt uns, die Erfahrungen, die wir auf diesem Gebiet gemacht haben, mitzuteilen insbesondere da anzunehmen ist, daß diese Methode zur Zeit von verschiedenen Forschern versucht wird.

Als Ausgangsmaterial wurde uns von der Deutschen Gasglühlicht-Auergesellschaft eine größere Menge von Fraktionen seltener Erden zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen möchten.

Das Gemisch der seltenen Erden (viel Gd und Sm, wenig Eu und Spuren von Tb) enthielt Eu in einer mittleren Konzentration von etwa 3%. Es wurde zunächst versucht, das Europium durch fraktionierte Krystallisation zu gewinnen. Da sich aber bald zeigte, daß bei dem geringen

[1]) A. Brukl, Angew. Chem. 49, 32 (1936).

Eu-Gehalt eine Darstellung reinen Europiums auf diesem Weg viel zu lange Zeit in Anspruch nehmen würde, sind wir zur elektrochemischen Gewinnung übergegangen.

Man kann bei der elektrochemischen Reduktion von Europium in einem Gemisch der seltenen Erden zwei Wege beschreiten. Entweder man elektrolysiert die Sulfatlösung dieses Gemisches oder man elektrolysiert eine Chloridlösung und setzt die entsprechende Schwefelsäuremenge hinzu[1]). Wir benutzten nach verschiedenen Versuchen das zweite Verfahren, weil es unter anderem gestattet, große Mengen von Oxyden in

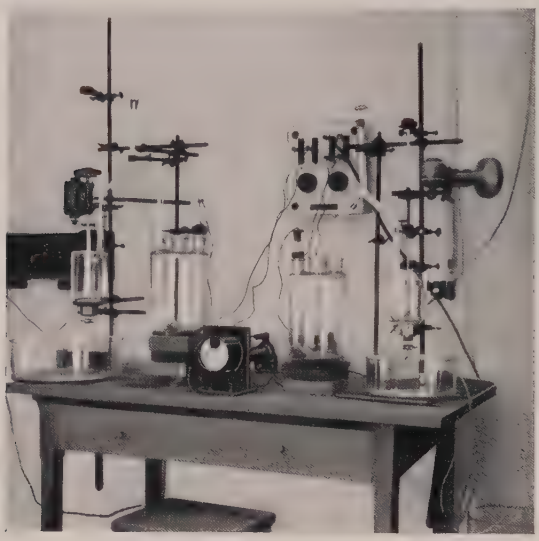


Abb. 16.

Arbeit zu nehmen, da die Chloride der seltenen Erden außerordentlich gut löslich sind, während dies bei den Sulfaten nicht der Fall ist.

Wir mußten bei der Elektrolyse der Chloride der seltenen Erden unser Augenmerk auf folgende Dinge richten:

1. Es mußten Anolyt und Katholyt so weit wie möglich getrennt werden; denn das an der Anode entwickelte Chlor ist ein starkes Oxydationsmittel. Wir suchten die Trennung der Elektrolytflüssigkeiten dadurch zu erreichen, daß wir das Anodengefäß groß und hoch wählten (s. Abb. 16 und 17) und Anolyt und Katholyt durch einen langen Schenkel von genügendem Durchmesser verbanden. Diese Anordnung erlaubt

[1]) L. F. Yntema, Journ. Americ. Chem. Soc. **52**, 2782 (1930); vergl. diese Ztschrft. **87**, 223 (1932).

bequem, ohne daß die Schenkelflüssigkeit zu heiß wird, mit einer kathodischen Stromdichte von 0,02 Amp./qcm zu arbeiten. Die Anode befand sich außerdem noch in einer weiten, unten offenen Glasröhre, die in einen Tubus der Woulfeschen Flasche eingesetzt wurde, so daß das entladene Chlor an dieser Röhre entlang streichen mußte.

2. Wenn ein geringer Europiumgehalt vorliegt wie in unserem Fall, muß man bei jeder Elektrolyse große Mengen ansetzen können, um die Zahl der Elektrolysen nicht unnötig zu steigern. Sind nun in einem Gefäß von 2 *l* Inhalt die unmittelbar über der Quecksilberkathode vorhandenen dreiwertigen Europium-Ionen reduziert, so wird eine weitere Reduktion erst eintreten, wenn durch Diffusion wieder dreiwertige Europium-Ionen an die Kathode gelangen. Die Diffusion wird zwar durch die Bewegung infolge des entstehenden Wasserstoffes erleichtert, wir haben aber, wie auch schon Yntema, beobachtet, daß ein sichtbarer Niederschlag erst nach Stunden erscheint. Als wir die Elektrolyse mit einem lebhaft rotierenden Rührer durchführten, trat die Niederschlagsbildung sofort ein.

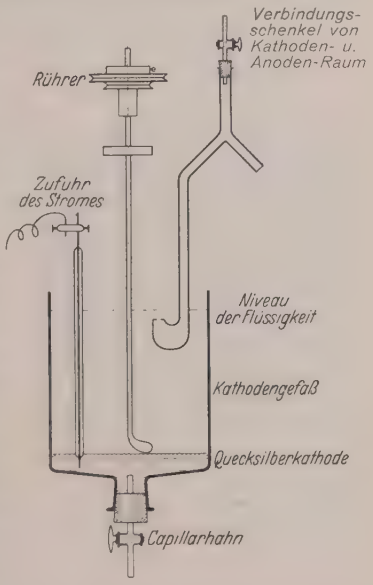


Abb. 17.

3. Wichtig für die elektrochemische Reduktion ist die Erhöhung der Überspannung des Quecksilbers durch Steigerung der Stromdichte; denn damit wird die Reduktionsfähigkeit größer. Während dies in bezug auf die Elektrolyse von Europium nicht so viel Bedeutung hat, scheint es nach unseren Erfahrungen, daß neben anderen Bedingungen (z. B. Wasserstoff-Ionen-Konzentration, Zeit) die Stromdichte für die Reduktion des Samariums in wäßrigen Lösungen von besonderer Wichtigkeit ist. Jedenfalls erhielten wir schon mehrmals Niederschläge des roten Samarosulfates aus den wäßrigen Lösungen. Die Arbeiten über die elektrochemische Abscheidung von Samarium werden von uns fortgeführt.

Eine elektrochemische Abscheidung von Europium hat im Hinblick auf technische Verwendbarkeit nur dann einen Wert, wenn Europium weitgehend herausgeholt werden kann. Zu diesem Zweck haben wir den Gehalt des Europiums, der in der Lösung zurückbleibt, mit Hilfe der quantitativen Röntgenspektroskopie bestimmt. Er betrug z. B. bei Elektrolyse 50 mit einer Oxydkonzentration von 16 *g* in 100 *ccm* Lösung

etwa 0,3%. Bei höherer Oxydkonzentration des Gemisches in der Lösung ist der Gehalt an Europium noch etwas geringer und bei geringerer Oxydkonzentration ist der in der Lösung zurückbleibende Teil etwas größer. Wie weit man das Europium bei unserer Methode entfernen kann, wenn man, wie es Brukl zum erstenmal getan hat, eine Trägersubstanz verwendet, vermögen wir nicht anzugeben, weil wir noch keine Versuche in dieser Richtung gemacht haben. Vielleicht läßt sich bei Anwendung einer Trägersubstanz das Europium noch weitgehender entfernen.

Wir fügen zur besseren Anschaulichkeit die entsprechenden Röntgenaufnahmen bei (s. Abb. 18 und 19). Wie man aus den Röntgenaufnahmen entnehmen kann, ist der Gehalt an Eu im Niederschlag sehr bedeutend.

Von Elektrolyse 50
(Fraktion X_1—X_{24}).

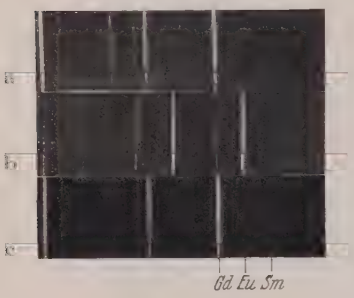


Abb. 18.

a) Ausgangsmaterial der Elektrolyse mit etwa 1,8% Eu. 3 Stdn. Belichtung.
b) Zusammensetzung des Niederschlages. 3 Stdn. Belichtung.
c) Zusammensetzung des Elektrolyten nach der Elektrolyse mit etwa 0,3% Eu. 6 Stdn. Belichtung.

Von Elektrolyse VI
(Fraktion B 187/188).

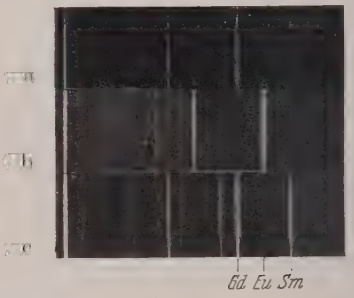


Abb. 19.

a) Ausgangsmaterial der Elektrolyse. 3 Stdn. Belichtung.
b) Zusammensetzung des Niederschlages. 3 Stdn. Belichtung.
c) Zusammensetzung nach der Elektrolyse. 3 Stdn. Belichtung.

Wir möchten gleich hier erwähnen, daß es uns im Anfang nicht immer gelungen ist, so hochprozentige Produkte bei der ersten Elektrolyse zu erlangen. Es gingen namentlich bei hoher Oxydkonzentration Sulfate der dreiwertigen Ionen des Gemisches in den Niederschlag. Man kann aber diese Verunreinigungen weitgehend vermeiden, wenn man die nötige Schwefelsäure nach und nach zusetzt.

Beschreibung der Apparatur und Ausführung einer Elektrolyse.

a) Das Kathodengefäß (Abb. 17, S. 201) ist eine umgekehrte große Flasche von 1 oder 2 *l* Inhalt, deren Boden abgesprengt worden ist. Das Gefäß nimmt am Boden als negative Elektrode Quecksilber auf. Die Zuführung des Stromes erfolgt mittels eines in Glas eingeschmolzenen Platindrahtes von oben. In dem Kathodenraum wird zentrisch der Rührer eingesetzt. Das Quecksilber kann mittels eines Capillarhahnes nach dem Versuch wieder abgelassen werden.

Als Anodengefäß fand eine Woulfesche Flasche Verwendung, mit drei Öffnungen oben und einer unten. Man kann die Anodenflüssigkeit, die aus n-Schwefelsäure besteht, leicht ablassen oder, wenn sie mit Chlor gesättigt ist, wechseln. In einer Öffnung oben ist der Schenkel eingesetzt, in einer zweiten die positive Elektrode, durch die mittlere Öffnung kann man bequem Flüssigkeit nachgießen.

b) In das Kathodengefäß wurde reines destilliertes Quecksilber gebracht und darauf die schwefelsaure Chloridlösung der seltenen Erden eingefüllt. Nun wurde das Anodengefäß bis zur gleichen Höhe mit dem Kathodengefäß mit n-Schwefelsäure angefüllt. Durch Füllung des Schenkels mit n-Schwefelsäure wurde zwischen Anolyt und Katholyt die Verbindung hergestellt. Nachdem der Rührer mittels eines Motors in Gang gesetzt war, konnte der Strom eingeschaltet werden. Die Elektrolyse wurde mit Hilfe eines Akkumulatorenstromes von 80 V unter Benutzung eines Regulierwiderstandes und bei einer kathodischen Stromdichte von meist 0,01 Amp./*qcm* bewerkstelligt. Die Kathodenflüssigkeit zeigte bald nach Einschaltung des Stromes eine weiße Trübung von sich ausscheidendem Europium II-sulfat. Die Elektrolyse wurde bis zur Klärung der Flüssigkeit etwa 2—3 Tage durchgeführt. Der feinkörnige Niederschlag von $EuSO_4$, der immer kleinere Mengen von Sulfaten dreiwertiger Ionen enthielt, wurde nach Abstellen der Elektrolyse von der Flüssigkeit abgetrennt. Er wurde nun mit konz. Salpetersäure oxydiert, gelöst und mit Wasser verdünnt. Sodann wurde mit Schwefelwasserstoff etwa gelöstes Quecksilber entfernt und schließlich über das Oxalat das Oxyd hergestellt. Nach einer Reihe von Elektrolysen wurden die anfallenden Oxyde gesammelt und zusammen (etwa 45 *g*) einer zweiten Elektrolyse unterworfen. Das erhaltene Produkt wurde einer dritten Elektrolyse unterworfen. Aus der nachfolgenden Röntgenaufnahme geht hervor, daß das Produkt der dritten Elektrolyse bereits von hoher Reinheit ist (etwa 98%ig) und nur durch eine Spur Samarium verunreinigt ist. Bei der sechsten Elektrolyse schließlich erhielten wir röntgenspektroskopisch reines Europium (Verunreinigung $< 0{,}1\%$). Man kommt aber mit vier

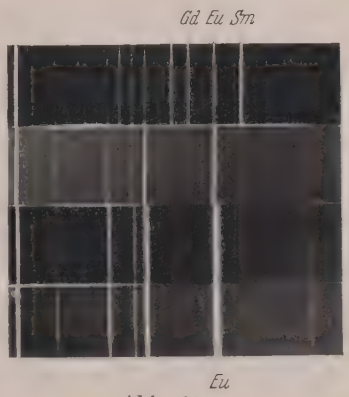


Abb. 20.

a) Zusammensetzung des gesammelten Materials der I. Elektrolyse. 3 Stdn. Belichtung.
b) Niederschlag der 2. Elektrolyse, 3 Stdn. Belichtung.
c) Niederschlag der 3. Elektrolyse, 6 Stdn. Belichtung.
d) Niederschlag der 6. Elektrolyse, 6 Stdn. Belichtung.

Tabelle*).

Elektrolyse [Fraktionsbezeichnung]	Menge Oxyd in Lösung	Säurezugabe konz. Schwefelsäure *ccm*	Menge des Oxyd-Niederschlags	Stromdichte Amp./*qcm*	Dauer der Elektrolyse in Tagen
XIX [B 181/182]	65 *g* in 1800 *ccm* 4,5/125	30 2/125	11,47 *g*	0,01	2
XX [B 181/182]	64 *g* in 1250 *ccm* 6,4/125	10 1/125		,,	2
XXI [X_{25}—X_{32}]	160 *g* in 2000 *ccm* 10/125	16 1/125	4,33 *g*	,,	2
XXII [X_{25}—X_{32}]	161 *g* in 2000 *ccm* 10/125	16 1/125		,,	2
XXIII [B 177/178]	46,7 *g* in 375 *ccm* 15,5/125	6 2/125	5,76 *g* ohne XXVII	,,	2
XXIV [B 193/194]	11,1 *g* in 125 *ccm* 11,1/125	2 2/125		,,	3
XXV [B 189/190]	56,2 *g* in 500 *ccm* 14/125	4 1/125		,,	3
XXVI [B 195]	6,7 *g* in 125 *ccm* 6,7/125	1 1/125		,,	2
XXVII [B 179/180]	128,5 *g* in 625 *ccm* 26/125	6 12/125		,,	4
XXVIII [B 191/192]	28,4 *g* in 625 *ccm* 5,7/125	1 0,2/125		,,	3
XXIX [B 138/176]	13,5 *g* in 250 *ccm* 6,7/125	1 0,5/125		,,	2
XXX [M_{32}—M_{33}]	155 *g* in 1250 *ccm* 15,5/125	12,5 1/100	4,81 *g*	0,015—0,02	4
XXXI [M_{32}—M_{33}]	93 *g* in 750 *ccm* 15,5/125	7,5 1/100		0,015—0,02	4

*) Alle Elektrolysen unter starkem Rühren. Bei Elektrolyse XXX und XXXI Bildung von Sm^{++} und roter Niederschlag von $SmSO_4$. Die einzelnen Fraktionen waren in dem relativen Inhalt an Gd, Sm, Eu etwas verschieden.

oder fünf Elektrolysen aus, wenn man von der zweiten Elektrolyse ab zu stärkeren Verdünnungen übergeht. Die entsprechenden Röntgenaufnahmen siehe Abb. 20 (S. 203). Mit Rücksicht auf den beschränkten Raum geben wir im folgenden als Ausschnitt aus den bis jetzt durchgeführten 50 Elektrolysen eine tabellarische Übersicht über eine Elektrolysenfolge, aus der hervorgeht, unter welchen Bedingungen wir gearbeitet haben und wie diese abgeändert wurden (s. Tabelle S. 204).

Zusammenfassung.

Auf den wenigen Angaben von Yntema fußend, haben wir versucht, für die elektrochemische Reduktion von Europium, sowohl apparativ als auch in den Konzentrationsverhältnissen, möglichst günstige Bedingungen zu schaffen.

Durch röntgenspektroskopische Untersuchungen des Elektrolyten und des Niederschlages wurde die Wirksamkeit des Verfahrens laufend verfolgt und die Überlegenheit der elektrochemischen Methode gegenüber der fraktionierten Krystallisation einwandfrei erwiesen.

Es wird eine Apparatur und die Ausführung einer Elektrolyse angegeben.

Zuletzt wollen wir nicht versäumen, Herrn Arthur Hentsch, für die vielen Röntgenaufnahmen, die er im Röntgeninstitut von Prof. Dr. G. Wiedmann ausgeführt hat, zu danken.

Die Untersuchung wurde mit Hilfe der Deutschen Forschungsgemeinschaft ermöglicht, der wir ebenfalls zu Dank verpflichtet sind.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter steter Mithilfe von Prof. Dr. Tomaschek ausgeführt, dem ich auch an dieser Stelle für seine Ratschläge danken möchte.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

L. Fresenius. H. Brückner.

Atomgewichte. Im Nachstehenden wird der analytisch wichtige Inhalt des vierten, fünften und sechsten Berichtes der Atomgewichtskommission der internationalen Union für Chemie kurz wiedergegeben. Diese Berichte umfassen die in der Zeit vom 1. Oktober 1932 bis zum 30. September 1935 erschienenen Arbeiten über Atomgewichte[1]). Die Berichte, insbesondere der vierte, bringen eine ganze Anzahl von Änderungen der Atomgewichtstabelle, die wir nachstehend zusammen-

[1]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **67**, A 47 (1934); **68**, A 73 (1935); **69**, A 25 (1936). Bezüglich des zweiten und dritten Berichtes vergl. diese Ztschrft. **93**, 358 (1933).

stellen. (IV) Kalium 39,096 statt 39,10; Arsen 74,91 statt 74,93; Selen 78,96 statt 79,20; Indium 114,76 statt 114,8; Tellur 127,61 statt 127,5; Caesium 132,91 statt 132,81; Ytterbium 173,04 statt 173,5; Osmium 191,5 statt 190,8. (V) Niob 92,91 statt 93,3. (VI) Tantal 180,89 statt 181,4; Radium 226,05 statt 225,97. Außerdem wurde (VI) das Element Protactinium mit dem Atomgewicht 231 neu in die Tabelle aufgenommen.

Die Neufestsetzung für Kalium erfolgte auf Grund sehr eingehender Untersuchungen durch G. P. Baxter und W. M. Mac Nevin[1]) einerseits und O. Hönigschmid und R. Sachtleben[2]) andererseits. Bei beiden Untersuchungen wurden ganz verschiedene Ausgangsmaterialien verwendet. Es erscheint wichtig, hervorzuheben, daß die Mittelwerte der Einzeluntersuchungen an den verschiedenen Materialien trotzdem gut übereinstimmen und zu dem neuen niedrigeren Wert führen. Eine Ausnahme machen nur drei Untersuchungen von O. Hönigschmid und R. Sachtleben, bei denen von käuflichem Kaliumnitrat ausgegangen wurde. Bei diesen Analysen enthält, nach Ansicht der genannten Forscher, das geschmolzene Kaliumchlorid noch kleinste Mengen eines fremden Anions, vielleicht Nitrat-Ion. Zur Herstellung des Kaliumchlorids wurden die verschiedensten Wege eingeschlagen, über die sich im Bericht nähere Angaben finden. Das Chlorid wurde dann im allgemeinen unter trockenem Stickstoff geschmolzen und mit Silber verglichen.

In einer Untersuchung von V. Chlopin und Mme Pasvik-Chlopin[3]) wurde das Atomgewicht von Kalium aus Erbsen, das aus dem Aschenextrakt zunächst als Kaliumperchlorat gefällt worden war, und das von Kalium aus dem gewöhnlichen Kaliumchlorid des Handels verglichen; in beiden Fällen wurden praktisch identische Werte erhalten.

Aus einer Untersuchung von C. R. Johnson[4]) über das Verhältnis KCl:Ag ergibt sich im Gegensatz zu den eben angeführten Messungen wiederum der etwas höhere Wert 39,100. Die Untersuchung wurde mit fünf sorgfältig gereinigten Proben von Kaliumchlorid verschiedenster Herkunft unter bester Übereinstimmung der Einzelwerte durchgeführt.

Für die Wägung wurde das Salz unter Stickstoff geschmolzen (in einem Pt-Rh-Schiffchen). Nachdem es in so viel Wasser gelöst worden war, daß eine 0,2 n-Lösung entstand, wurde diese tropfenweise zu einer gleichfalls 0,2 n-Lösung der äquivalenten Silbermenge zugefügt. Nachdem die Fällung 13—15 Tage bei Zimmertemperatur gestanden hatte, wurde nach Abkühlung auf 0° der Endpunkt nephelometrisch bestimmt.

Die Neufestsetzung für Arsen ist auf Grund von Untersuchungen von G. P. Baxter, W. E. Shaefer, M. J. Dorcas und E. W. Scripture jun.[5]) und von G. P. Baxter und W. E. Shaefer[6]) vorgenommen worden. Die erstgenannten Verfasser analysierten Arsentrichlorid und -tribromid durch Vergleich mit Silber. Die Halogenide wurden aus

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **55**, 3185 (1933). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **213**, 365 (1933). — [3]) Bull. soc. chim. de France [4] **51**, 1227 (1932). — [4]) Journ. Physical Chem. **39**, 781 (1935). — [5]) Journ. Americ. Chem. Soc. **55**, 1054 (1933). — [6]) Journ. Americ. Chem. Soc. **55**, 1957 (1933).

Arsen und den reinen Halogenen dargestellt und einer ausgedehnten Fraktionierung im evakuierten Glasapparat unterworfen. In der zweiten Arbeit wurde Arsentrichlorid zunächst mit Natriumhydroxyd im Vakuum hydrolysiert, dann wurde die Lösung neutralisiert und eine nahezu äquivalente Menge von Jodpentoxyd in wäßriger Lösung zugeführt. Der Endpunkt der Reaktion wurde in Gegenwart von Stärke durch Neutralisieren mit Phosphat und Titrieren mit verdünnter Jod-, bezw. Arsenitlösung von bekanntem Gehalt gefunden. Da sich sowohl aus dem Verhältnis $6\,AsCl_3 : J_2O_5$ als auch aus der Analyse der Halogenide ein niedrigerer Wert als bisher ergab, wurde die Tabelle entsprechend geändert.

Eine neuere Untersuchung von G. P. Baxter und L. D. Fritzell[1]) bei der das Verhältnis von Arsentrichlorid zu Jod bestimmt wurde, bestätigte den festgesetzten Wert.

Die Neufestsetzung für Selen bedeutet eine verhältnismäßig erhebliche Änderung, die ihr zugrunde liegenden Untersuchungen stammen von O. Hönigschmid und W. Kapfenberger[2]). In Fortsetzung einer Untersuchung von O. Hönigschmid[3]) wurde Silberselenid aus gewogenen Mengen reinsten Silbers in einem mit Selendampf beladenen Stickstoffstrom hergestellt. Zur Beseitigung eines Überschusses von Selen wurde zunächst in Stickstoff auf 300°, dann im Hochvakuum auf 190° erhitzt. Das gewogene Silberselenid wurde noch wiederholt in gleicher Weise mit Selendampf behandelt, ohne daß sich das Gewicht änderte. Aus dem Verhältnis $2\,Ag : Ag_2Se$ ergibt sich für das Atomgewicht des Selens im Mittel der Wert 78.962, der mit einem von F. W. Aston bestimmten Wert bestens übereinstimmt.

Der Neufestsetzung für Indium ist durch Untersuchungen von Indiumtrichlorid und -tribromid durch G. P. Baxter und C. M. Alter[4]) veranlaßt. Die Genannten gingen von käuflichem, sehr reinem Indium aus und elektrolysierten es, indem sie es als Anode benutzten und dann an der Kathode ein reineres Produkt abschieden. Nach 2maliger Elektrolyse erwies sich das Produkt bei spektroskopischer Prüfung als rein. Das Metall wurde dann zunächst in einer Wasserstoffatmosphäre geschmolzen und weiter durch Erhitzen in einem Stickstoff-Halogenstrom in Chlorid oder Bromid übergeführt. Die erhaltenen Halogenide wurden 2mal im Stickstoff-Halogenstrom sublimiert, dann wurden sie mit Silber in der üblichen Weise verglichen.

Die Neufestsetzung für Tellur gründet sich auf eine Arbeit von O. Hönigschmid, R. Sachtleben und K. Wintersberger[5]), sowie auf eine weitere Untersuchung von O. Hönigschmid[6]).

In der ersten Arbeit wurde Tellurtetrabromid aus metallischem, wiederholt durch fraktionierte Destillation gereinigtem Tellur dargestellt,

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 851 (1935). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **212**, 198 (1933). — [3]) Naturwissenschaften **20**, 659 (1932); vergl. diese Ztschrft. **93**, 362 (1934). — [4]) Journ. Americ. Chem. **55**, 1943 (1933). — [5]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **212**, 242 (1933). — [6]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **214**, 281 (1933).

indem aus dem gereinigten Metall zunächst das Chlorid gewonnen wurde. Dieses wurde ebenfalls fraktioniert destilliert und reduziert. Das dabei erhaltene Metall wurde wiederum fraktioniert destilliert; es enthielt noch spektroskopisch nachweisbare Spuren von Kupfer und Silber. Ein Teil dieses Metalls wurde dann in basisches Nitrat verwandelt und aus Salpetersäure umkrystallisiert. Aus dem basischen Nitrat wurde erneut durch Reduktion Metall hergestellt und 3mal im Vakuum fraktioniert krystallisiert. Das so erhaltene Metall war frei von Silber und wahrscheinlich auch von Kupfer. Durch Destillation von Brom über die reinen Metallproben, Entfernen eines Überschusses von Brom durch Erhitzen im Stickstoffstrom und Übersublimieren in Glaskugeln im Vakuum wurde dann eine ganze Reihe von Proben von Tellurtetrabromid erhalten, die beim Vergleich mit Silber im Mittel zum Atomgewicht 127,61 für Tellur führten.

In einer zweiten Untersuchungsreihe erhitzte O. Hönigschmid gewogene Mengen reinsten Silbers in einem mit Tellurdampf beladenem Stickstoffstrom. Er entfernte den Überschuß des Tellurs bei höheren Temperaturen im Vakuum. Das Gewicht des bei 500—540° konstant gewogenen Silbertellurids änderte sich weder bei weiterem Erhitzen auf 620°, noch bei erneuter Behandlung mit Tellurdampf. Aus dieser Untersuchungsreihe ergibt sich als Mittelwert für das Atomgewicht des Tellurs 127,609. Die beiden so bestimmten Werte stehen in guter Übereinstimmung mit einem von K. T. Bainbridge aus dem Massenspektrum abgeleiteten Wert 127,58.

Ferner haben dann O. Hönigschmid und H. Baudrexler[1]) das Verhältnis von Tellurtetrachlorid zu Silber bestimmt. Das wie vorher aus Salpetersäure umkrystallisierte basische Nitrat wurde durch Glühen in Dioxyd verwandelt; das Dioxyd wurde in Salzsäure gelöst, aus der Lösung wurde das Metall mit Hydrazin gefällt und nach dem Trocknen im Wasserstoffstrom destilliert. Das metallische Tellur wurde dann in sauerstoffreiem Chlor in einem Quarzapparat erhitzt, bis das anfangs entstandene Gemisch von Di- und Tetrachlorid vollständig in das Tetrachlorid übergegangen war. Dieses wurde dann 2mal in einem Strom von Chlor und Chlorwasserstoff sublimiert und in einem gewogenen Quarzröhrchen gesammelt. Nach dem Schmelzen in Chlor ließ man unter Stickstoff erstarren und abkühlen. Dann wurde das Tetrachlorid im trockenen Luftstrom in das Wägeglas eingeführt. Zur Analyse wurde es in Weinsäure gelöst und in der üblichen Weise mit gewogenen äquivalenten Silbermengen verglichen. Der erhaltene Wert mit 127,62 im Mittel ist nur um 0,01 höher, als der in den beiden früheren Arbeiten erhaltene.

Auch bei der Neufestsetzung für Caesium fiel ins Gewicht, daß ein von G. P. Baxter und J. S. Thomas[2]) durch Vergleich von Caesiumchlorid mit Silber erhaltener Wert (132,91) mit dem korrigierten Wert von F. W. Aston genau übereinstimmte. Das verwendete Caesium-

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **223**, 91 (1935). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **55**, 858 (1933).

chlorid wurde spektroskopisch frei von Rubidium und Kalium gefunden. Eine ausführlichere Mitteilung über die Untersuchung, bei der annähernd 4 *kg* Caesiumnitrat, die fraktioniert krystallisiert wurden (V), zur Verarbeitung gelangten, erfolgte später[1]). In den neun schwerst löslichen Fraktionen der 17. Serie, konnten Kalium und Rubidium spektroskopisch nicht mehr nachgewiesen werden. Die weitere Reinigung erfolgte auf verschiedenen Wegen: aus einem Teil der Fraktionen 4 und 5 wurde Caesiumperchlorat hergestellt und nach Umkrystallisieren in Chlorid übergeführt. Aus den Mutterlaugen dieser Probe wurde Caesiumdichlorojodid gewonnen und dieses nach Umkrystallisieren in Chlorid verwandelt. Ferner wurde aus den leichter löslichen Fraktionen auch noch eine Anzahl von Proben von Caesiumchlorid über das Perchlorat hergestellt. Alle so erhaltenen Chloridproben wurden auch mehrfach durch Krystallisieren gereinigt und dann teils im Stickstoffstrom, teils unter Wasserstoff mit mehr oder weniger erheblichem Zusatz von Chlorwasserstoff geschmolzen. Die erhaltenen Werte entsprechen den oben angegebenen.

Die Neufestsetzung für Ytterbium gründet sich auf eine Analyse von O. Hönigschmid und H. Striebel, wobei ein aus einem von W. Prandtl hergestellten Oxyd gewonnenes Ytterbiumchlorid benutzt wurde, das sich bei der Röntgenanalyse als sehr rein erwies. Das Ytterbium wurde zunächst mehrfach als Oxalat umkrystallisiert und durch Glühen in Oxyd umgewandelt. Hieraus wurde durch Lösen in Salzsäure, Eindampfen und Sättigen der konz. Lösung mit Chlorwasserstoff das Chlorid hergestellt. Dieses wurde langsam und unterhalb des Schmelzpunktes in einem Strom von Stickstoff und Salzsäure entwässert.

Es sei hierzu bemerkt, daß O. Hönigschmid und W. Kapfenberger[2]) in gleicher Weise auch Erbiumchlorid dargestellt und untersucht haben.

Die Neufestsetzung für Osmium ist durch eine Untersuchung von R. Gilchrist[3]) veranlaßt. Das Osmium wurde dabei durch zweifache Destillation als Tetroxyd von anderen Platinmetallen befreit, durch Elektrolyse weiter gereinigt, wieder zu Tetroxyd geglüht und dieses durch Kochen mit reiner Chlor-, bezw. Bromwasserstoffsäure zu Chloro-, bezw. Bromo-Osmiumsäure reduziert. Aus den Lösungen dieser Säuren wurden die entsprechenden Ammoniumsalze ausgefällt, durch Umkrystallisieren gereinigt, über Phosphorpentoxyd getrocknet und durch längeres Erhitzen auf 150° auf konstantes Gewicht gebracht.

Die gewogenen Salze wurden in einem Strom von reinem Wasserstoff bei 700—725° bis zur Gewichtskonstanz, reduziert. Der Wasserstoff wurde dann durch Stickstoff vertrieben und das erhaltene Metall gewogen. Da die Genauigkeit dieser Untersuchung den früheren Bestimmungen überlegen erscheint, wurde die verhältnismäßig bedeutende Änderung in der Tabelle vorgenommen.

---

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **56**, 1108 (1934). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **214**, 97 (1933). — [3]) Bureau Standards Journ. Research Paper 9, 279 (1932).

Die Neufestsetzung für Niob beruht auf einer Bestimmung des Verhältnisses $NbCl_5 : 5\,Ag$ durch O. Hönigschmid und K. Wintersberger[1]). Kalium-Nioboxyfluorid wurde aus salzsaurer Lösung fraktioniert krystallisiert, bis ein tantalfreies Produkt erhalten wurde. Dieses wurde in Natriumniobat verwandelt; Reste von Eisen wurden mit Schwefelammonium entfernt, dann wurde die Niobsäure mit schwefliger Säure gefällt, gewaschen, geglüht und wiederum mehrfach mit Salzsäure gewaschen. Das so erhaltene Material enthielt noch 1% Titan und eine Spur Zirkonium. Bei einer zweiten Versuchsreihe wurde gereinigte Niobsäure in gleicher Weise vom Tantal befreit, dann wurde das Zirkonium durch Schmelzen mit Kaliumcarbonat und Extraktion der Schmelze mit Wasser, das Eisen durch Schwefelammonium entfernt. Zur Trennung von Titan wurde die Niobsäure schließlich mit Salicylsäure gefällt und zum Oxyd verglüht. Aus den verschiedenen Präparaten wurde zunächst das Sulfid hergestellt, indem bei 1000° ein mit Schwefelkohlenstoff beladener Schwefelwasserstoffstrom über die Niobsäure geleitet wurde. Hieraus wurde Pentachlorid durch Überleiten eines sorgfältig von Sauerstoff befreiten Chlorstroms über das in einem mit Stickstoff gefüllten, auf 250° erwärmten Glaskolben befindliche Sulfid dargestellt. Das Petachlorid wurde im evakuierten Glasapparat fraktioniert destilliert; die Analysenproben wurden in Glaskugeln eingeschmolzen; dabei erwies sich die Trennung von dem höher siedenden Oxychlorid und dem niedriger siedenden Schwefelchlorid als besonders schwierig. Zur Analyse wurden die gewogenen Glaskugeln unter einer gesättigten Lösung von Oxalsäure zertrümmert, dann wurde die Lösung mit Salpetersäure angesäuert; die Glassplitter wurden gewogen, hierauf folgte die Analyse mit Silber. Der erhaltene Mittelwert stimmt auch hier gut mit einem von F. W. Aston erhaltenen überein, woraus als wahrscheinlich hervorgeht, daß das Niob ein Reinelement ist.

Die Neufestsetzung für Tantal erfolgte auf Grund eines Vergleiches von Tentalpentabromid mit Silber durch O. Hönigschmid und R. Schlee[2]). Hierzu wurde Kaliumtantalchlorid 6mal aus Flußsäure umkrystallisiert und dann mit konz. Schwefelsäure zu Tantalsäure zersetzt. Nach Entfernen des Kaliumsulfats durch Auswaschen und Trocknen wurde bei 1000° geglüht. Bei einer röntgenspektroskopischen Untersuchung, wobei Niob und Zirkon nicht nachzuweisen waren, wurde noch ein Gehalt von 0,1% Thorium festgestellt, der durch Schmelzen mit Soda, Auslaugen der Schmelze und Verwerfen des unlöslichen Anteils auf 0,01% herabgedrückt werden konnte. Zur Darstellung des Pentabromides wurden einerseits Tantaloxyd und Kohle in einem Strom von Stickstoff und Brom erhitzt, andererseits wurde das Tantaloxyd zunächst in einem Strom von Schwefelwasserstoff bei 1000° in das Sulfid umgewandelt und dieses durch Erhitzen in Stickstoff und Brom in das Bromid übergeführt. Das weitere Verfahren entsprach dem beim Niob befolgten.

Die Neufestsetzung für Radium, wofür 5 *g* Radiumbromid zur

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **219**, 161 (1934). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **221**, 129 (1935).

Verfügung standen, erfolgte durch Bestimmung des Verhältnisses $RaBr_2:RaCl_2$ durch O. Hönigschmid und R. Sachtleben[1]). Das Ausgangsmaterial enthielt noch 1,17 Atom-Prozent Barium. Durch zehnfache Krystallisation des Chlorides in Quarzgefäßen unter Fällung mit Chlorwasserstoff sank der Bariumgehalt auf 0,3 Atom-Prozent. Durch immer weitere derartige Krystallisationen wurde schließlich ein Material erhalten, das bei der spektroskopischen Untersuchung nur noch 0,002—0,003 Atom-Prozent Barium enthielt.

Die Herstellung des Radiumbromides aus dem gereinigten Chlorid erfolgte durch wiederholtes Abdampfen in Quarzschalen mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure. Das Salz wurde dann entwässert und gewogen; nach der Wägung wurde es in einem Strom von Chlor- und Chlorwasserstoff zunächst bei 300 und dann bei 750° erhitzt; Chlor- und Chlorwasserstoff wurden bei 300° durch Stickstoff verdrängt, dann wurde das Chlorid gewogen.

Im Verlauf der Analyse stellte sich heraus, daß die Radiumsalze auf der Waage infolge der Wärmeentwicklung zunächst langsam leichter werden, aber nach Verlauf 1 Stunde ein konstantes Gewicht erreichen. Es ist bemerkenswert, daß der durch diese Untersuchungen ermittelte Wert für das Atomgewicht des Radiums nur um 0,08 höher ist, als der vor 25 Jahren von O. Hönigschmid[2]) mit sehr viel kleineren Mengen bestimmte Wert.

Die Aufnahme des Protactiniums beruht auf einer Untersuchung durch A. v. Grosse[3]), bei der das Verhältnis $2\,K_2PaF_7:Pa_2O_5$ bestimmt wurde.

Von den sonstigen Arbeiten, die nicht zu Änderungen in der Tabelle führten, sei noch erwähnt, daß sich für die Bestimmung des Atomgewichtes von Kohlenstoff aus der Messung der Dichte von Kohlenoxyd durch M. Woodhead und R. Whytlaw-Gray[4]), bezw. durch E. Moles und M. T. Salazar[5]) die Werte 12,011, bezw. 12,006 (V) ergeben haben; beide sind deutlich höher wie der Tabellenwert, es müssen aber aus den in (IV) angeführten Gründen weitere Bestätigungen abgewartet werden.

Aus einer Untersuchung von G. P. Baxter und A. H. Hale[6]), bei der Natriumcarbonat mit Jodsäure neutralisiert wurde, ergibt sich für das Atomgewicht des Kohlenstoffs, je nachdem welche Werte man für Natrium und Jod einsetzt, ebenfalls ein etwas über 12,00 liegenden Wert.

Weder die eben genannte Arbeit, noch eine Untersuchung von C. R. Johnson[7]), bei der das Verhältnis NaCl:Ag neu bestimmt wurde und zu dem Wert 22,994, statt des Tabellenwertes 22,997, führte, gaben Anlaß zur Änderung des Tabellenwertes von Natrium. Die Art des

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **221**, 65 (1935). — [2]) Monatsh. f. Chem. **33**, 253 (1912); **34**, 283 (1913); vergl. diese Ztschrft. **51**, 598 (1912); **52**, 596 (1913). — [3]) Proc. Roy. Soc. of London A **150**, 363 (1935). — [4]) Journ. of Chem. Soc. (London) 1933, S. 846. — [5]) An. Soc. Espan. Fis. Quim. **32**, 954 (1934). — [6]) Journ. Americ. Chem. Soc. **56**, 615 (1934). — [7]) Journ. Physical Chem. **37**, 923 (1933).

nephelometrischen Vergleiches ist von C. R. Johnson etwas abgeändert worden.

Mit der Untersuchung des Calciums beschäftigen sich mehrere Arbeiten (IV und V), indem Material aus geologisch sehr alten, an Kalium reichen, an Calcium armen Mineralien, mit gewöhnlichem Kalium verglichen wurden. Die Untersuchungen wurden unternommen, um die Lebensdauer des Elementes ^{41}K zu berechnen, sie führten für die betreffenden Calciumarten zu Werten von der Größenordnung 40,09, gegenüber dem Tabellenwert 40,08.

Eine Arbeit von F. G. Nuñez[1]), in der das Verhältnis von Chromylchlorid zu Silberchlorid verglichen wurde, lieferte eine Bestätigung des Tabellenwertes 52,01.

Eine Untersuchung von R. Lautié[2]) über das Verhältnis $Mo:MoO_3$ führte für Molybdän zum Wert 96,01, bezw. 96,02 gegenüber dem Tabellenwert 96,0. Es wurde dabei von unreinem Trioxyd ausgegangen, dieses im trocknen Chlorwasserstoff in das Hydroxychlorid verwandelt, und letzteres in Ammoniak gelöst. Nach Verdampfen zur Trockne, Zugabe von Salpetersäure und Erhitzen in Sauerstoff auf 400°, erhielt man reineres Trioxyd, das mehrfach sublimiert wurde. Gewogene Mengen wurden unter allmählich steigender Temperatur auf 800° in Wasserstoff erhitzt, der vorher durch ein starkes elektrisches Feld aktiviert worden war. Das gebildete metallische Molybdän wurde unter Stickstoff oder Argon gewogen.

Auf den Inhalt der regelmäßig von O. Hahn[3]) erstatteten Berichte über Isotopenforschung gehen wir an dieser Stelle nicht ein, da sich für den Analytiker wesentliche Änderungen der Atomgewichtstabelle aus diesen Untersuchungen vorläufig nicht ergeben. Wir verweisen nur auf die in (V) gemachten Ausführungen über die teilweise noch bedeutenden Unterschiede zwischen den Werten für die Atomgewichte der seltenen Erden, die sich einerseits aus dem Massenspektrum, andererseits aus chemischen Untersuchungen ergeben. Sobald die hier auftretenden Unterschiede ihre Erklärung gefunden haben, ist möglicherweise noch mit einer Änderung einiger Werte der Atomgewichtstabelle zu rechnen.

L. Fresenius.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

K. Fresenius.

Papier. Eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Holzschliff, ungebleichtem Holzbrei und gebleichten Holzbreifasern in Papier und Breizeug haben B. K. Mukhopadhyay und K. K. Tampy[4]) ausgearbeitet. Hat man, wie dies in billigen Zeitungs- und Einwickelpapieren der Fall ist, alle drei Fasersorten neben-

[1]) An. Soc. Espan. Fis. Quim. **33**, 533 (1935). — [2]) Compt. rend. **197**, 1730 (1933). — [3]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **67**, A 1 (1934); **68**, A 1 (1935); **69**, A 5 (1936). — [4]) Analyst **60**, 529 (1935).

einander, so kann man, wenn man die Berechnungen von Cross und Bevan auf jede der Sorten anwendet, eine Formel erhalten, welche den %-Gehalt aller drei Faserklassen angibt. Die Methode liefert Resultate, welche ganz innerhalb der Fehlergrenzen bei Faserberechnungsanalysenmethoden liegen. — Man löst ein von Leim und Füllstoffen freies Muster der Masse sorgfältig auf, indem man es mit Wasser schüttelt, bringt einige Tropfen der Suspension mittels eines Glasrohres auf eine Anzahl von Mikroskopobjektträgern, welche in zwei Fächer geteilte Felder zeigen, und färbt das eine Feld mit Herzberglösung[1]), welche Holzschliff gelb und chemisch gebleichte Holzfasern rosa färbt; das andere Feld wird mit Cross und Bevans Eisenferricyanidlösung versehen, welche Holzschliff und ungebleichte „chemische" Breifasern-Natroncellulose tiefgrün und blau färbt, während gebleichte „chemische" Breifasern hierbei farblos bleiben. Die Längen der gelben und rosa Fasern des ersten Feldes werden besonders gezählt und diejenigen der gefärbten und der ungefärbten Fasern im zweiten Feld auch. Benutzt man nun den Gewichtsfaktor (0,55) von Spence und Krauss für die Länge der chemischen Breifasern, so können die relativen %-Gehalte der drei Faserklassen berechnet werden: a und b seien die entsprechenden Längen der gelben und rosa Fasern, wie man sie beim Zählen des ersten Feldes erhält, x und y die Längen der gefärbten und ungefärbten Fasern des zweiten Feldes, so ist das Verhältnis der Längen der Holzschliff-

fasern zur Gesamtlänge und $\frac{a}{a+b}$ im zweiten Feld das Verhältnis

der relativen Längen des Holzschliffs $= (x+y) . x . \frac{a}{a+b}$ (I) daher

sind die Längen der ungebleichten Fasern $= x-(x+y) . x \frac{a}{a+b}$ (II)

und die Längen der gebleichten Fasern $= y$ (III);, dann kann man, indem man den Gewichtsfaktor von 0,55 auf II und III anwendet, die diesbezüglichen %-Gehalte des Holzschliffs, der ungebleichten und der gebleichten chemischen Holzfasern bestimmen. Ausführung: Man nimmt mittels eines Locheisens von 6 *mm* Bohrung von verschiedenen Stellen des zu untersuchenden Papiers Proben, kocht sie in einem Becherglas 2 Minuten lang mit 1%iger Natronlauge, gießt die Flüssigkeit ab, wäscht 2mal mit destilliertem Wasser, indem man jedesmal das Waschwasser abgießt, wäscht weiter mit 1%iger Salzsäure und dann wieder mit destilliertem Wasser nach, knetet die Masse, um die Fasern zu lockern und führt sie in einen 100 *ccm*-Schüttelcylinder mit Glasstopfen über, der mit einem Dutzend Glaskügelchen oder Bleischrotkörnern beschickt ist, gibt 70 *ccm* Wasser zu und schüttelt, bis die Fasern sich voneinander lösen und keine Klumpen mehr sichtbar sind. Man nimmt mit einem Glasrohr von 6 *mm* lichter Weite, das

[1]) Besteht aus zwei Teilen: einer Lösung (A) von 20 *g* Chlorzink in 10 *ccm* Wasser und einer Lösung (B) von 2,1 *g* Jodkalium und 0,1 *g* Jod in 5 *ccm* Wasser.

man 5 *cm* tief eintaucht, eine Probe des Breies, bringt sie auf einen Mikroskopobjektträger und trocknet sie im Lufttrockenofen oder auf heißer Platte, kühlt ab und beizt die Masse mit Herzbergs Lösung. Man mischt deren beide Teile A und B unmittelbar vor dem Gebrauch und bringt 2 Tropfen auf den Objektträger mit dem getrockneten Brei, so daß die Flüssigkeit alle Breiteile befeuchtet. Dann legt man ein Deckglas auf und drückt es leicht auf, indem man mittels Fließpapiers den Flüssigkeitsüberschuß seitlich wegsaugt. Das Glas bringt man nun unter ein Mikroskop, welches mit Verschiebetisch und Mikrometerokular für eine Quadrateinteilung versehen ist und in verschiedenen Stellungen geprüft sein muß. Erscheinen in einem Feld mehr als vier vollständige Durchmesserlängen, so muß man die ursprüngliche Suspension entsprechend verdünnen und neue Proben zum Zählen vorrichten. Man fertigt sechs solcher Glasbeschickungen an und trocknet sie. Drei Proben werden wie oben erörtert gebeizt und die Fasern unter dem Mikroskop gezählt; die Längen von jeder der verschiedenen Fasern werden gezählt, indem man eine Seitenlänge der kleinen Quadrate der Mikrometerskala als Einheit nimmt. Dann zählt man den ganzen Bereich des Objektträgers, indem man den Mikroskopschlitten nach jeder Richtung bewegt. Die Resultate zeichnet man z. B. auf wie folgt:

Gelb: 23 + 13 + 25 + 40 + 20 + 47 + 21 + 17 + 35 + 48 + 35 + 12 + 38 + 17 = 391

Rosa: 25 + 25 + 39 + 30 + 15 + 27 + 20 + 39 + 40 + 17 + 23 + 17 + 12 + 12 + 28 + 10 = 379.

Die übrigen drei Objektträger beizt man mit Cross und Bevans Ferricyanidbeize[1]). Je 20 *ccm* von Eisenchlorid- und Ferricyankaliumlösung nach der Vorschrift von Cross und Bevan mischt man in einem hohen Becherglas und läßt dieses bedeckt bei 32—35° C stehen. Die beschickten Objektträger werden in Wasser eingetaucht, bis die Fasern einheitlich naß sind, wobei man Blasenbildung vermeiden muß; die nassen Platten werden dann in das auf 32—35° C gehaltene Lösungsgemisch von Ferrichlorid und Kaliumferricyanid gebracht und 15 Minuten darin gelassen; dann wird eine nach der anderen herausgenommen und abgewaschen, indem man sie 6mal in ein Becherglas mit destilliertem Wasser eintaucht und herausnimmt und nun in einem anderen Becherglas mit frischem destillierten Wasser abspült. Dann legt man Deckgläser auf und zählt wie oben die Fasern (die Längen allein), die gefärbten Längen besonders und die ungefärbten und nimmt nun den Durchschnitt der gezählten und schreibt sie auf wie oben. — Die Färbungen sind so ausgeprägt, daß ein Verwechseln der einzelnen Sorten wenig wahrscheinlich ist. Die einzigen Vorsichtsmaßregeln sind das Abhalten von Staub von der Ferricyanidbeize und das Vermeiden von Luftblasen beim Eintauchen der Platten in die Beizelösung. Man kann auch nach der Brightmethode[1]) bei der zweiten Plattenreihe die Beize mit Substantivrot der Ferri-Ferricyanidmethode vorziehen, aber ohne wesentlichen Vorzug.

Eine Formel zur Bestimmung des Holzschliffgehaltes

[1]) Allens Organic Analysis, 5. Edit., I, S. 599.

im Papier mittels der Chlorzahl von R. B. Roe[1]) bringt H. Ahlquist[2]). Zur Bestimmung der Chlorzahl wird das zu untersuchende Papier erst mit Alkohol-Äther extrahiert und der Aschengehalt bestimmt. Beträgt die Chlorzahl für aschenfrei gedachtes Papier k, so berechnet sich sein Holzschliffgehalt x nach der Gleichung: $x = \frac{k - 5{,}0 \,.\, 100}{34.4 - 5{,}0}$ %. Die Zahl 34,4 ist die Chlorzahl des Holzschliffs, zu deren Bestimmung 0,55 *g* lufttrockne Substanz einer 1stündigen Behandlung unterworfen werden; von der Zellstoffkomponente des Papiers wird der Wert 5,0 abgezogen.

Die colorimetrische Bestimmung der Stärke in Papier hat V. Gruenman[3]) zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht. Er kritisiert zuerst die üblichen Methoden von Kamm und Voorhees, welche die Stärke in Zucker umwandeln und diesen dann nach Fehling bestimmen, von Grolard, der colorimetrisch mit der durch Jod hervorgerufenen Blaufärbung arbeitet, verwirft sie aber wegen ihrer Langwierigkeit und Unzuverlässigkeit und geht dann auf die Beobachtungen von M. Dennstedt, von F. Voigtländer[4]) und von A. Lutz[5]) über, welche die Stärke durch Auskochen aus dem Papier lösen, Verfahren die an dem Umstand scheitern, daß das Herauslösen mit Wasser durch den Harz- oder Gelatine-Leimgehalt vieler Papiere gehindert wird. Die Verfasser überwinden diese Schwierigkeit, indem sie heiße verdünnte Essigsäure anwenden, in welcher sich Granulose und Cellulose der Stärke leicht lösen und die durch die Leimungssubstanzen nicht schädlich beeinflußt wird. Zur Stärkebestimmung verfährt man folgendermaßen: Zuerst stellt man eine Vergleichslösung her, indem man 0,5 *g* trockne und reine Stärke mit etwas kaltem Wasser in einem Mörser zu einem dünnen Teig anmischt und diesen in dünnem Strahl in ein Gefäß mit kochendem Wasser eingießt, die letzten Stärkereste aus dem Mörser mit etwas Wasser der kochenden Flüssigkeit zusetzt und nun noch 5 *ccm* Eisessig zufügt; man läßt noch weiter kochen, bis die Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist, d. h. bis alle Stärke gelöst ist, was 30–40 Minuten dauert, setzt dann noch 200 *ccm* kochendes Wasser zu, erhitzt noch 5 Minuten, kühlt ab und füllt auf 2 *l* auf. Diese Lösung von 2,5 *g*/*l* hält sich sehr lange auch ohne Zusatz eines Desinfektionsmittels, so daß man nicht nötig hat, zur Analyse täglich neue Lösung zu bereiten.

Zur Papierprüfung macht man zuerst eine qualitative Reaktion, indem man auf ein Stück des zu untersuchenden Papiers 1 Tropfen schwacher Jod-Jodkaliumlösung fallen läßt; entsteht keinerlei Färbung, dann ist keine Stärke da. Entsteht eine schwach blaue oder violette Färbung, so ist vielleicht Stärke da oder auch nicht. Um sicher zu gehen, läßt man ein kleines Papierstückchen in etwas Wasser kochen; nach dem Abkühlen gießt man etwas von der Flüssigkeit in ein Probierglas und

[1]) Ind. Eng. Chem. **16**, 808 (1924); vergl. diese Ztschrft. **79**, 473 (1930). — [2]) Svensk Pappers-Tidn. **37**, 306 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1230 (1934). — [3]) Le Papier **37**, 651 (1934). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **35**, 620 (1896). — [5]) Wochenbl. f. Papierfabrikation Nr. 3, 5, 6, 8 (1908).

fügt 1 Tropfen Jodlösung hinzu; entsteht keine Blaufärbung, so ist keine Stärke da, anderenfalls ist das Papier stärkehaltig. Im letzteren Fall nimmt man genau 3 *g* lufttrocknes, in kleine Stücke zerschnittenes oder noch besser durch Raspeln zerfasertes Papier, welches man 40 Minuten lang in 150 *ccm* Wasser unter Zusatz von 5 *ccm* Eisessig kochen läßt. Dann ist die Stärke gelöst; man kühlt ab, bringt die Flüssigkeit in einen Meßcylinder, fügt Wasser bis zu 203 (d. h. 200 *ccm* Wasser und 3 *g* Papier) *ccm* hinzu, und bringt den Inhalt auf ein Schnellfilter, um die Flüssigkeit von den Fasern zu trennen. Die erhaltene Flüssigkeit entspricht also der ganzen Stärke aus 3 *g* Papier in 200 *ccm*. Man bringt 5 *ccm* dieser Flüssigkeit in ein Proberohr aus farblosem Glas und fügt tropfenweise eine 0,5%ige Jod-Jodkaliumlösung hinzu, bis das zugegebene Jod die Blaufärbung nicht mehr verstärkt, d. h. bis die vollständige Färbung erreicht ist. Ein Jodüberschuß, welcher durch seine Gelbfärbung das Blau verdecken könnte, soll vermieden werden. In einem anderen, dem ersten vollkommen ähnlichen Proberohr versetzt man 5 *ccm* der Vergleichsstärkelösung mit der gleichen Jodmenge und vergleicht im durchfallenden Licht die Färbung beider Rohre. Man stellt dann den Inhalt des stärker gefärbten Rohres auf die Farbintensität des anderen Rohres ein, indem man aus einer graduierten Bürette Wasser hinzufügt. Die Menge des zugefügten Wassers wird notiert und dient zur endgültigen Berechnung. Es ist wichtig, die Stärkelösung auf 16—18° C abzukühlen, denn die Färbung durch Jod wechselt mit der Temperatur und verschwindet sogar in heißen Lösungen. Es wird empfohlen, mehrere Vergleichslösungen von verschiedener Konzentration bereitzustellen und in einer solchen Reihe die gesuchte Konzentration gegebenenfalls durch eine einfache Interpolation festzustellen. Auch wird empfohlen, nach einer solchen Reihe Vergleichslösungen, die alle mit Jod blau gefärbt wurden, haltbare Imitationen aus organischen Farbstoffen, wie etwa Methylenblau mit etwas Rhodaminzusatz, Blau F oder Pyratypie usw. herzustellen und diese im Dunkeln aufzubewahrenden, in gut verschlossenen und versiegelten Flaschen jederzeit bereiten Lösungen zu verwenden — Für die Praxis ist die Methode genügend genau, die Stärkebestimmung geschieht mit einer 0,3% überschreitenden Genauigkeit und bietet durch Raschheit und Einfachheit einen bedeutenden Vorteil.

Zu einer neuen physikochemischen Methode zur Bestimmung des Leimungsgrades gibt I. I. Kovalevski[1]) zunächst eine historische Übersicht über die vorhandenen Methoden auf Grund der Fachliteratur. Für Schreibpapiere zieht der Verfasser die deutsche Standardmethode mit Tintenleim nach Herzberg vor, wenn sie auch erheblich von der Beschaffenheit der Tinte abhängt. Die anderen Methoden sind nach dem Buch „Paper Testing Methods 1928", der „Tappi"[2]) nicht genügend zuverlässig. Der Verfasser gibt nach umfangreichen theoretischen Darlegungen über die Gesetze der Capillarität und der Benetzung eine neue Methode an, die auf der „selektiven Benetzung"

[1]) Le Papier **38**, 139 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3364 (1935). — [2]) Technical Association of the Pulp and Paper Industry.

und dem Berührungswinkel bei dieser Benetzung beruht. Der Verfasser bringt einen 5 *mm* breiten, 35—40 *mm* langen Papierstreifen, der unter leichter Spannung in einen Halter eingespannt ist, in eine Küvette mit destilliertem Wasser von 18—20° C; dann wird mit einer gebogenen Pipette 1 Tröpfchen einer nicht polaren Flüssigkeit, am besten Benzol oder reinstes Petroleum unter das Papier gebracht, wobei der Tropfen bei ungeleimtem Papier fast gar nicht, bei gut geleimtem sehr fest haftet. Der Tropfen wird entweder optisch vergrößert und projiziert oder direkt mit einer Spiegelvorrichtung betrachtet und der Berührungswinkel an der Grenze Papier—Kohlenwasserstoff—Wasser ausgemessen. Je besser die Leimung, desto größer der Winkel; die Werte gehen dabei von 16° 20′ bei Filtrierpapier bis zu 109° 10′ bei bestem Schreibpapier. Vorteile der vom Verfasser an zahlreichen Papieren geprüften Methode sind ihre sichere theoretische Begründung, ihre Genauigkeit und ihre Anwendbarkeit auf Stoffe aller Art. — Das Original bringt zahlreiche Tabellen und Mikrobilder.

Über den getrennten Nachweis von Tierleim und Casein berichten B. Schulze und E. Rieger[1]). Nach einer Kritik der bisher üblichen, aber nicht befriedigenden Methoden zum Nachweis dieser beiden Zusätze zum Papier schlagen sie vor, die Trennung der beiden Substanzen durch Ausziehen vorzunehmen unter Anwendung folgenden Verfahrens: 5 *g* des zerkleinerten Papiers zieht man 24 Stunden lang mit etwa 40 *ccm* einer 0,5%igen Essigsäure kalt aus, wobei im wesentlichen nur Tierleim in Lösung geht; bei gestrichenem, stark alkalisch reagierendem Papier hat man die Essigsäurekonzentration auf 1% zu steigern, so daß der Auszug sauer ist. Man filtriert ab, wäscht aus und zieht nun abermals 24 Stunden mit kalter 1%iger Boraxlösung aus, wobei Casein in Lösung geht. Bei dieser milden Behandlung werden möglichst wenig störende Bestandteile mit ausgezogen, wenn auch die filtrierten Auszüge oft mehr oder weniger gefärbt sind. Anwesende Stärke kann man mit Jod-Jodkalium und Chlorammonium ausfällen. Zum Nachweis, ob Tierleim oder Casein oder beides vorliegt, benutzen die Verfasser die Reaktion von Eugen Schmidt[2]) mit Ammoniummolybdat in Verbindung mit der Salpetersäurefällung wie folgt: Salpetersäuremolybdat [5 *g* Ammoniummolybdat werden in 100 *ccm* kaltem Wasser gelöst und in 35 *ccm* Salpetersäure (D 1,2) eingegossen] gibt sowohl mit Leim als auch mit Casein einen Niederschlag, Salpetersäure allein gibt nur mit Casein eine Fällung. Man kann deshalb durch Prüfung der beiden Auszüge — des sauren und des alkalischen — mit diesen beiden Reagenzien zu einem Ergebnis kommen. Sind jedoch die Mengen sehr gering, so muß man die Extraktion warm vornehmen, wobei aber die Schwierigkeiten der Mitextraktion störender Substanzen steigt. Hat man beim Ausfällen des Caseins mit Salpetersäure nur eine schwache Trübung erhalten, so führt Erhitzen zu deutlicher Flockung. Schwieriger ist der Nachweis von Tierleim, da spezifische Reaktionen noch fehlen.

[1]) Papierfabrikant **32**, 245 (1934). — [2]) Chem. Ztg. **34**, 839 (1910); vergl. diese Ztschrft. **67**, 77 (1925/26).

Über die Bestimmung der Pergamentierschwelle von Zellstoffen und über die Prüfung handelsüblicher Papiere auf Fettdichtigkeit haben A. Noll und W. Nagel[1]) Untersuchungen veröffentlicht. Diese sollen sich nicht auf Papier erstrecken, welchem auf chemischem Weg — also etwa durch Behandlung mit Säuren oder anderen Chemikalien — pergamentähnliche Eigenschaften verliehen worden sind, sondern nur auf solches Papier, das durch mechanische Mittel „Mahlarbeit" eine sogenannte mechanische Pergamentierung erfahren hat. Verfolgt man die Mahlarbeit eines Papiers in ihren verschiedenen Stadien prüfend, so beobachtet man, daß an einem bestimmten Punkt Pergamentierfähigkeit eintritt; dieser Punkt wird die Pergamentierschwelle des betreffenden Zellstoffs genannt. Mit der Pergamentierfähigkeit geht die Fettdichtigkeit parallel und diese beiden Eigenschaften werden durch zwei Proben festgestellt: 1. durch die sogenannte Blasenprobe, wobei das betreffende Papier in geeigneter Weise örtlich erhitzt und eine dabei auftretende Blasenbildung beobachtet wird, und 2. durch die Fettdichtigkeitsprobe, wobei ein geeigneter Fettkörper auf das Papier aufgetragen und das Durchdringen des Fettes auf die andere Seite zeitlich gemessen wird. Die Verfasser schildern nun Maßnahmen, die dazu dienen, diese beiden Proben aus ihrer bisherigen primitiven Handhabung, die zu mancherlei Willkür und Unsicherheit führen mußte, zu normbaren Verfahren umzugestalten, und schlagen für die Fettdichtigkeitsprobe einen kleinen Apparat vor, der im wesentlichen aus einem kippbaren Metallcylinder besteht, der mit Thermometer und gegebenenfalls mit elektrischer Heizung versehen ist. Beim Beschicken wird der Apparat umgekippt, so daß der Thermometerstutzen nach unten steht, gefüllt, auf die gut plangeschliffene Öffnung das rundgeschnittene zu prüfende Papier aufgelegt, durch eine aufzuschraubende Überwurfmutter dicht angepreßt und unter gleichzeitigem Anlassen einer Stoppuhr der Cylinder wieder umgekippt. Mittels eines mit Kugelgelenk allseitig drehbaren, unter dem Apparat angebrachten Spiegels kann man die Papierfläche genau beobachten und mittels der Stoppuhr die Zeit messen, die bis zum Durchdringen des Papiers mit dem Fettkörper verstreicht. Als Fettkörper nimmt man 25 *ccm* Phthalsäurediäthylester, was sich auf Grund von Versuchen als zweckmäßig erwiesen hat. Das Durchdringen wird in der Flächenmitte zuerst bemerkbar; zeigen sich die ersten Durchdringungserscheinungen vom Rande her, dann ist die Dichtung ungenügend gewesen und der Versuch zu verwerfen, da der Schraubverschluß nicht richtig angezogen war. Nach dem Versuch ist der Apparat umzudrehen, nach Herausnahme des Papiers zu entleeren und sorgfältig, besonders an der Dichtungsfläche, durch Abwischen mit Watte zu reinigen; er ist dann zu einem neuen Versuch bereit. Die Flüssigkeit ist natürlich ohne weiteres wieder brauchbar, sie muß nur wieder auf 25 *ccm* aufgefüllt werden. Es hat sich herausgestellt, daß bei ungeleimten und ungefüllten Papieren nur bei gröberen Mahlungen ein Unterschied darin zu finden ist, ob die rauhe oder die glatte Seite des Papiers dem Prüf-

[1]) Papierfabrikant **32**, 277, 289 (1934).

reagens zugewendet ist; bei den feineren Mahlungen ist der Unterschied kaum oder nicht zu bemerken. Auch die Temperatur spielt nur eine geringe Rolle bei feinerer Mahlung, wenn es auch empfehlenswert ist, bei Vergleichen gleiche Temperaturen anzuwenden. Endlich wurde auch geprüft, ob ein Unterschied festzustellen ist, wenn man den Apparat während des Messens unter einem gewissen Überdruck hält oder durch Öffnen eines Entlüftungshahnes für Druckausgleich mit der äußeren Luft sorgt; auch in dieser Beziehung waren die Unterschiede unwesentlich. Ebenso geringe Unterschiede wurden festgestellt, wenn man das Papier vorher scharf trocknete oder vorher einmal oder wiederholt befeuchtete und wieder trocknete. Die Trockentemperatur, bei welcher noch keine merkliche Änderung der Fettdichte festgestellt werden konnte, ließ sich bis zu 150° C steigern. Es wird schließlich noch der Einfluß der Blattdichte, d. h. des Quotienten aus Quadratmetergewicht und Blattstärke, und der Einfluß der Blattstruktur, d. h. des Mahlgrads, auf die Fettprobe gezeigt, wobei die Blattdichte und die Blattstärke beide die Durchschlagszeit verzögern. Das Satinieren, d. h. mechanische Glätten eines Papiers hat keinen wesentlichen Einfluß auf die Fettdichte. — Auch für die Blasenprobe haben die Verfasser einen genormten Apparat konstruiert. Ein elektrisch regulierbar, auf 250—400° C heizbarer und durch ein eingefügtes Thermometer kontrollierbarer, liegender Metallcylinder von etwa 15 *cm* Länge und 8 *cm* Durchmesser ist mit dem als Thermometerhülse dienenden Rohransatz in einem geeigneten Stativ befestigt. Hat man den Cylinder auf etwa 300° C angeheizt, so faßt man einen Streifen des zu prüfenden Papiers zwischen Daumen und Zeigefinger beider Hände oder mittels zweier geeigneter Pinzetten und hält das Papier einen Augenblick mit schwacher Spannung auf den Cylinder auf, wobei dann bei Fettdichtigkeit eine lebhafte und sehr gleichmäßige Blasenbildung auftritt. Diese Erscheinung beginnt sehr scharf bei Mahlgrad 77 und steigt bei weiterer Ausmahlung; die Blasenprobe beruht im Prinzip auf der Wasserabgabe des auf einen bestimmten Mahlgrad gebrachten Papierfilzes; sie verschwindet also bei völliger Austrocknung. Die Blasengröße ist natürlich eine Funktion des Feuchtigkeitsgehaltes. Auf die Fettdichtigkeit hat die Trocknung keinen Einfluß; Satinieren hat auch auf die Blasenprobe keinen Einfluß. — Die Fettprobe ist also, gewissermaßen die Umkehrung einer relativen Viscositätsbestimmung während die Blasenprobe den plastischen Eigenschaften (den Quellungseigenschaften) eines Materials Rechnung trägt. Es läßt sich also durch beide Proben ein Zellstoff daraufhin beurteilen, ob er „gut" oder „schlecht" ist, indem die Proben festzustellen gestatten, wieviel Mahlarbeit für das Rohmaterial aufzuwenden ist, bis es die gewünschte Fettdichtigkeit erlangt oder die „Pergamentschwelle" erreicht.

Über die Verwendung des ultravioletten Lichtes in bezug auf eine empfindliche Methode zur Messung des Grades der Wasserbeständigkeit von Papier schreibt J. Grant[1]). Nach ausführlichen Literaturnachweisen und Kritiken früherer Methoden

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **53**, 349 T (1934).

zur Bestimmung der Wasserbeständigkeit von Papier, die als Leimungsgrad betrachtet werden könnte, bringt er folgendes Verfahren in Vorschlag: Gewöhnlicher Gußzucker wird bei 100° C getrocknet. Davon zerreibt man 100 *g* in einem Mörser gut mit 0.5 *g* Rhodamin 6 G (konzentriert) und füllt das Gemisch in eine kleine Flasche, in deren Metallschraubkappe ein Stück 70 Maschen-Bronzegaze (Maschen je Zoll = 2,5 *cm*) eingesetzt ist. Flasche und Inhalt werden in einem Exsiccator über Chlorcalcium aufbewahrt. Man stäubt dann das Pulver so auf ein Probepapierblatt von 5.08 *cm* im Quadrat auf, daß das Papier zwischen den Körnern noch zu sehen ist und läßt dann das Papier auf der Oberfläche von etwas Wasser von 21° C (±0.5°) schwimmen, indem man den Beginn des Schwimmens mittels einer Stoppuhr mißt. Die Schwimmvorrichtung wie sie in der T. A. P. P. I.-Methode[1]) benutzt wird, ist sehr bequem für diesen Fall. Man beobachtet die trockne Oberfläche des Papiers dann in einer Dunkelkammer im ultravioletten Licht, welches zur Ausschaltung sichtbaren Lichtes wie üblich filtriert wird. Zuerst ist nichts zu sehen, da das Pulver nicht fluoresciert und das Papier noch meist bedeckt ist; aber die erste Spur der Durchdringung zeigt das meist augenblickliche Erscheinen einer glänzend goldenen Fluorescenz an, welche der Farblösung zuzuschreiben ist; nun mißt man die Zeit mit der Stoppuhr. Der Wechsel ist sehr auffallend und läßt keinen Zweifel über den Endpunkt. Vergleiche mit der Eisen-Tannin- oder der Trockenindikatorenmethode gaben im allgemeinen gute Übereinstimmung, doch sind die Durchdringungsperioden nach der neuen Methode auf etwa 60% zurückgegangen und die Fehler beim Ablesen des Endpunktes von 15 Sekunden = 10% der Durchdringungsperiode auf 4 Sekunden = 5%; für rasch durchdringbare Papiere (z. B. in 30 Sekunden) gehen die Ablesefehler auf weniger als 2 Sekunden zurück. Echte Wasserzeichen entsprechen dünnen Stellen des Blattes ohne lokalen Wechsel in der Dichte; „Druckwassermarken" bringen auch dünne Stellen hervor, aber sie tun es durch Druck und folglich entsteht lokaler Dickezuwachs. Das Wasser wird also bei ersteren die dünnen Stellen rascher durchdringen als die Umgebung und die letzteren in demselben Tempo wie das umliegende Papier, so daß Möglichkeiten zu einer empfindlichen Durchdringungsprüfung und für eine Unterscheidung der beiden Arten von Wasserzeichen gegeben ist.

Ein Gerät zur Prüfung der Luftfeuchtigkeitsdichte von Papieren, Geweben, Folien, Leder u. a. Werkstoffen beschreibt W. Staedel[2]). Auf Grund seiner Arbeiten[3]) entwickelt er einen verbesserten Dampfdurchlässigkeitsapparat. (Hersteller: Dr. O. C. Strecker, Darmstadt). Der Apparat eignet sich besonders zur Prüfung von Packpapieren und Textilien. Die Dampfdurchlässigkeit eines Mate-

[1]) Technical Association of the Pulp and Paper Industry, siehe E. T. Carson, Techn. Ass. Pap. **8**, 91 (1925); A. Abrams, Techn. Ass. Pap. **12**, 49 (1929); P. W. Codwise, Techn. Ass. Pap. **15**, 243 (1932). — [2]) Wochenbl. f. Papierfabrikation **66**, 224 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 3618 (1935). — [3]) Papierfabrikant **31**, 535 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 3934 (1933).

rials wird gefunden als die Anzahl Gramm Dampf, die in 1 Stunde durch eine Prüffläche von 1 *qdcm* bei gewöhnlich 20° C bei einem Unterschied der relativen Luftfeuchtigkeiten auf beiden Seiten des Prüfblattes von im allgemeinen 100 auf 65% relativer Feuchtigkeit hindurchgehen. Die Dampfdurchlässigkeit darf nicht mit der Luftdurchlässigkeit verwechselt werden.

Mit Heraustrennen von Ölmustern aus ölimprägniertem Papier beschäftigt sich J. D. Piper[1]). Das Öl in Hochspannungskabel-Isolierpapier wird häufig durch die Einflüsse des Betriebes verändert: um diese Veränderungen zu studieren, ist häufig das Öl aus solchem Isolierpapier herauszutrennen. Die Detroit Edison Company hat zu diesem Zweck Extraktionsmethoden ausgearbeitet und das so gewonnene Öl in Bezug auf Viscosität und Wasseraufnahme geprüft. Diese Prüfungen mußten fehlerhaft ausfallen, weil sich die Extraktionsmittel nur unvollkommen von dem Öl trennen lassen und ein kleiner Gehalt an solchen leichten Komponenten besonders die Viscosität stark beeinflußt. Ein anderer Einwand ist der, daß vom Lösungsmittel Stoffe aus dem Papier mitgelöst werden, die vorher nicht in dem Öl vorhanden, ja, nicht einmal in dem Öl löslich waren, wie Harze, welche also auch nicht zur Öluntersuchung zugezogen werden sollen; auch werden die Resultate, die mittels des hydrophylen Tests zur Messung der Ausdehnung der Oxydation erhalten werden, zu hoch. Man hat erkannt, daß infolge der auslesenden Adsorption des Papiers für einige der anwesenden Verunreinigungen das auf Lösungsvorgängen beruhende Verfahren der Ölgewinnung aus dem Papier kein dem Gesamtöl entsprechendes Muster liefern kann. Da die Sache noch nicht völlig erforscht ist, so soll das gegenwärtige Verfahren, das unter völliger Vermeidung von Lösungsmitteln arbeitet, nur zeigen, daß seine Fehlergröße im Vergleich zur Methode der Lösungsmittel nur klein ist. Die Aufgabe, auch einen geringen Gehalt an oft hochviscosem Öl frei von Papierfasern, welche die Viscositätsbestimmungen stören würden, zu gewinnen, wurde mittels eines Zentrifugalapparats gelöst. Dieser besteht aus einem Haspel, auf welchen der zu untersuchende Papierstreifen erst aufgerollt und dann durch Rückwärtsdrehen wieder entsprechend gelockert wird: ferner aus einem, mit einem Büchneraufsatz versehenen Pyrexglastrichter mit Platinkonuseinsatz zur Aufnahme der Papierrolle, aus einem zweiteiligen Aluminiumgefäß zur Aufnahme des Trichters, der obere Teil oben mit Gummikappe verschließbar, unten der Trichterform entsprechend konisch; der untere Teil cylindrisch mit zwei Gummistopfen, von denen der obere ein Wägegläschen trägt, welches nach dem Zentrifugieren mit einem Glasstopfen behufs Wägung geschlossen werden kann. Ist das Ganze zusammengesetzt, dann befindet sich oben die Papierrolle über dem Trichter, dessen Stiel gerade auf der Öffnung des Wägeglases aufsitzt. Das Ganze wird dann je nach Bedarf zentrifugiert. Meist genügt eine Zeit von 20 Minuten bei etwa 2000 Umdrehungen je Minute. Dabei kann soviel Öl aus dem Papier entfernt werden,

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 380 (1934).

daß das ursprünglich durchscheinende Papier undurchsichtig wird. Sollte mehr Zeit gebraucht werden, so ist diese meist unerheblich. Das Produkt ist, trotzdem sich oft feine schwimmende Anteile finden, klar und frei von Absätzen. Der Platinkonus hat mehr den Zweck, Kabelwachs oder Stückchen losgerissenen Papiers zurückzuhalten. Es kommt kaum vor, daß Papierfasern durch das Zentrifugieren sich loslösen. Das Verfahren hat sich nicht nur für gewöhnliche Muster als zufriedenstellend bewährt, sondern ist auch für Papiere mit außergewöhnlich niedrigem Gehalt an sehr viscosen Ölen anwendbar. Da das Öl in dem kleinen Wägegläschen gesammelt wird, ist es leicht zu wägen und ohne Verlust zur Prüfung zu verwenden. K. Fresenius.

Textilien. Die Bestimmung von Schwefelsäure in Wolle bespricht J. Barritt[1]). Nach einer Kritik der bisher üblichen Methoden, die Schwefelsäure mit Wasser, Ammoniak oder Triäthylamin auszuziehen, wird als Extraktionsflüssigkeit eine 0,5%ige Pyridinlösung vorgeschlagen, was den Vorzug hat, daß die extrahierte Säure unter Benutzung von Phenolphthalein als Indikator direkt mit Natronlage titriert werden kann. Der p_H-Bereich des Phenolphthaleins ist 8,3—10, während der p_H-Wert einer 0,5%igen Pyridinlösung, in welcher die Schwefelsäure titriert wird, annähernd 7,8 ist. Deshalb dient das Pyridin als Beschleuniger der Extraktion und seine Absorption durch die Wolle stört die Genauigkeit der Bestimmung nicht. Eine Tabelle von ausgeführten Parallelanalysen nach der Terephthalsäure-, der Triäthylamin- und der Pyridinmethode zeigt gute Übereinstimmung.

Verfahren. Vorbereitung der Muster zur Analyse: Die carbonisierte Wolle war ein Durchschnittsmuster, welches nach dem Einweichen in Schwefelsäure, Trocknen, Dörren und Befreien von verkohltem pflanzlichen Material gekrempelt wurde, um ein möglichst einheitliches Produkt zu erhalten. Man ließ die Wolle konditionieren und wog eine Anzahl von 2 *g*- und 1 *g*-Mustern ab. Solche Muster wurden in regelmäßigen Zeitabständen wieder genommen, um Veränderungen festzustellen; da die so erhaltenen Resultate weniger differierten als 1:200, so brauchte dieser Faktor in Zukunft nicht berücksichtigt zu werden. Zur Kontrolle wurden einige Muster säurefreier Wolle mit bekannten Mengen n-Schwefelsäure versetzt. Dabei wurde beobachtet, daß die Wolle die Säure außerordentlich rasch aufnimmt. Es wurde säurefreie Wolle in Schwefelsäure eingelegt und nach bestimmter Zeit die Schwefelsäure in der Wolle und im Tränkwasser bestimmt; war alle Säure in die Wolle eingegangen, so mußte der Säuregehalt der Wolle der Menge der zugegebenen Säure gleich sein, was meist aber nicht der Fall war. So hatten Muster von

1 *g* Wolle nach Minuten:	15	30	60	120	960
ccm 0,1 n-Schwefelsäure:	10,05	10,10	10,30	10,20	10,25

aufgenommen, woraus folgt, daß es genügt, die Wolle ½ Stunde mit der Lösung in Berührung zu lassen. Die beobachteten Abweichungen mögen der ungleichen Verteilung der Säure in der Wolle zuzuschreiben sein.

[1]) Journ. Text. Inst. 26, T 87 (1935).

Einzelheiten bei der Schwefelsäurebestimmung: Carbonisierte Wolle: Ein 2 *g*-Muster wird in einer tarierten Flasche in etwa 100 *ccm* Wasser eingeweicht, mit 10 *ccm* einer 10%igen Pyridinlösung versetzt und der Flascheninhalt auf ein passendes Gewicht gebracht, entsprechend einem Volumen von 150—250 *ccm*. Dann wird die Flasche mittels Glas- oder Gummistopfens verschlossen, der Inhalt gut umgeschüttelt und mindestens 1 Stunde stehengelassen, dann die Flüssigkeit abgegossen. Passende aliquote Teile, z. B. 50 *ccm*, werden mit kohlensäurefreier 0,1 n-Natronlauge und Phenolphthalein als Indikator titriert. Durch die oben erwähnten Kontrollmuster wurde das völlige Wiederfinden der zugegebenen Menge Schwefelsäure bestätigt.

Terephthalsäure-Methode nach S. R. Trotman und G. N. Gee[1]). Eine bekannte Menge 0,1 n-Natriumterephthalatlösung wurde zu der angenetzten Wollprobe gegeben, der Flascheninhalt auf das Endvolumen 150—250 *ccm* aufgefüllt, über Nacht stehengelassen, die Flüssigkeit abgegossen, ein aliquoter Teil genommen, überschüssige 0,1 n-Schwefelsäure zugegeben und die ausgefallene, wenig lösliche Terephthalsäure durch Filtration durch einen gesinterten Glasfiltertiegel abgetrennt, und gut ausgewaschen. Filtrat und Waschwässer wurden mit n-Kalilauge titriert bei Gegenwart von Bromphenolblau als Indikator. Vergleichsuntersuchungen mit angesäuerten Mustern gaben gute Übereinstimmung. — Triäthylamin-Methode siehe Trotman und Gee[2]): Man gibt zu dem in Wasser eingeweichten Wollmuster einen passenden Überschuß von Triäthylamin, füllt auf, läßt über Nacht stehen, gießt die Flüssigkeit ab und titriert einen aliquoten Teil mit 0,1 n-Schwefelsäure gegen Methylrot. Da die Menge des durch die Wolle absorbierten Triäthylamins sich mit der Konzentration der gebrauchten Lösung ändert, so müssen blinde Versuche bei jeder benutzten Lösung gemacht werden, ehe richtige Korrekturen angebracht werden können. Die Resultate erhöhen sich bei zunehmendem Überschuß des Reagenses, doch ist bei Einhalten mäßigen Überschusses diese Methode die sicherste. Es ist aber zu empfehlen, zwei Proben mit verschiedenen Überschüssen an Triäthylamin auszuführen und die Resultate zu extrapolieren, um den wahren Wert des Säuregehaltes zu ermitteln. Jedenfalls sind die beiden letztgenannten Methoden etwas empirisch und ermangeln der Einfachheit und der direkten Art der Pyridin-Methode, welche eine vernachlässigbare Blindversuchszahl hat und, wie aus der Tabelle im Original zu ersehen ist, annähernd 98% der in der Wolle vorhandenen Schwefelsäure auszieht. — Das Prinzip dieser Methode läßt sich auch auf andere Materialien übertragen und ähnlicherweise ist es möglich, eine passende schwache Säure zur Bestimmung des Alkalis in der Wolle zu verwenden. Dem Betriebschemiker wird in der Pyridin-Methode eine rasche, einfache und doch genaue Bestimmungsmethode zur Bestimmung der Säure in Wolle geboten.

Ausführliches über die Bestimmung von Schwefel und Sulfaten in Wolle bringt R. T. Mease[3]). Wollprotein enthält 3—4%

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **95**, 366 (1933); **100**, 379 (1935). — [2]) a. a. O. — [3]) Bureau Standards Journ. Research Paper **13**, Nr. 731, 617 (1934).

Schwefel, ganz als Bestandteil des Moleküls der Aminosäure, des Cystins (CH_3C . NH_2S . COOH = Amidothiolactylsäure). Die Menge dieses Schwefels wurde schwankend befunden je nach Sorte und Güte der Wolle. Ein Teil des Schwefels wird oxydiert, wenn die Wolle durch Einwirkung des Lichtes geschädigt wird, wobei Schwefelsäure das Endprodukt ist. Wolle neigt bei nasser Behandlung zu Schädigung an einem Teil ihres Cystinschwefels, deshalb ist die Bestimmung des Schwefelgehaltes in Wolle von bedeutender Wichtigkeit geworden. — Wolle kann schweflige und Schwefelsäure aus der Luft und aus Carbonisierungs-, Färbe- oder Appreturlösungen aufnehmen; die schweflige Säure wird schließlich zu Schwefelsäure oxydiert. Das Sulfat-Ion wird zähe festgehalten und läßt sich durch Ausziehen mit Wasser und sogar mit verdünnten Basen nicht völlig entfernen, ohne daß die Wolle ernstlich geschädigt wird; deshalb ist streng zu unterscheiden zwischen dem Cystinschwefel der Wolle und dem daraus oder aus anderen Quellen herrührenden Schwefel, und es besteht ein Bedürfnis nach Methoden von bekannter Richtigkeit und Genauigkeit zur Bestimmung des Gesamtschwefels und der Sulfate in Wolle-Baumwolle-Textilien und für das System Wolle-Schwefelsäure-Wasser. Von solchen Bestimmungsmethoden besteht für anderes organisches Material eine Anzahl, von der die meisten schon zur Zerstörung der organischen Substanz und zur Vorbereitung des oxydierten Schwefels zur Bariumfällung mehrere Stunden benötigen; manche erfordern Zusatz von nichtflüchtigen Salzen, welche die Bariumfällung verlangsamen und Fehler durch Verunreinigung des Niederschlags verursachen oder Umfällung nötig machen. Diesen Übelständen soll folgende Methode des Verfassers abhelfen: I. Vorbereitung der Wolle für die Analyse: Die den Versuchen dienende Wolle wurde einer Partie entnommen, welche einen handelsüblichen Reinigungsprozeß durchgemacht hatte, aber noch nicht carbonisiert worden war. Noch übrige Fremdkörper wurden von Hand ausgelesen; die Wolle wurde ½ Stunde lang in einer 1%igen Neutralseifenlösung bei 70° C herumbewegt, mit destilliertem Wasser bei gleicher Temperatur gespült, mit Alkohol 16 Stunden lang in einem Soxhletapparat und dann 6 Stunden lang mit Äther extrahiert, an der Luft getrocknet, mit destilliertem Wasser bei 70° C gespült, wieder getrocknet und bei 21,1° C und 65% relativer Feuchtigkeit konditioniert. Die Fasern wurden in kurze Stücke zerschnitten und gut gemischt. — II. Sulfatschwefel wurde in einige dieser Wollmuster eingeführt durch 20 Minuten langes Eintauchen in Schwefelsäure von etwa 72% Konzentration bei Zimmertemperatur; dann wurde die Wolle in einem, dem Soxhletapparat nachgebildeten Extraktionsapparat bei Zimmertemperatur 15 Stunden lang oder länger mit insgesamt 15 *l* destillierten Wassers behandelt, an der Luft getrocknet und wie oben konditioniert. Die so behandelten Wollfasern verlieren einen Teil ihrer Substanz, wie die Färbung der sauren Lösung augenscheinlich zeigt, und halten Schwefel als Sulfat fest, welcher nicht durch Ausziehen mit Wasser ohne ernstliche Schädigung der Faser entfernt werden kann. — III. Analyse der Wolle auf Gesamtschwefel. Zwei Methoden für diese Bestimmung sind besonders beachtenswert:

die bekannte Carius-Methode (Einschlußrohr) und die Sauerstoffbombenmethode. Erstere ist allgemein als zuverlässig bekannt und nur der Umstand, daß sie längere Zeit dauert und eine gewisse Geschicklichkeit im Zuschmelzen, Erhitzen und Behandeln der Röhren erfordert, und daß auch nur ein kleines Muster verwendet werden kann, läßt die Sauerstoffbombenmethode geeigneter erscheinen. Letztere ist von F. Garelli und B. Saladini[1]) benutzt und von A. T. Mc Pherson und A. D. Cummings besonders empfohlen worden zur Bestimmung von Schwefelverbindungen des Kautschuks. Das zu analysierende Muster wird in einer Sauerstoffatmosphäre unter Druck entzündet, die gebildete Schwefelsäure in einer Ammoniumcarbonatlösung absorbiert; das Sulfat wird mit Bariumchlorid gefällt und als Bariumsulfat gewogen. Die Bombe, Ganzmetalltyp, hat einen Kammerdurchmesser von etwa 6,5 *cm* und eine Tiefe von 11,5 *cm*. Zu hoher Sauerstoffdruck bewirkt ein Umherspritzen der nur teilweise zersetzten Wolle an die Kammerwände, wo die Verbrennung unvollständig bleibt. Drucke von etwa 10,53 bis 12,65 Atm. erscheinen genügend, um völlige Verbrennung zu bewirken, vorausgesetzt, daß die Wolle in einer kleinen Filtrierpapierkapsel fest zusammengepreßt und so eingelegt war, daß beim Anzünden die Hitze der Verbrennung nicht zu rasch von den Metallwandungen, welche den Papierinhalt berühren, zerstreut wird. Beide Methoden ergaben bei Parallelversuchen gute Übereinstimmung. — IV. Einzelvorschriften. Gesamtschwefelbestimmung in Wolle in Abwesenheit von Substanzen, welche in Salzsäure unlösliche Verbindungen bilden können: Von der zu analysierenden trocknen oder konditionierten Wolle wägt man etwa 0,5 *g* ab, wickelt sie fest in ein Stück Filtrierpapier (oder, wenn das Muster aus losen ungesponnenen Fasern besteht, in eine Papierkapsel) bindet es mit reiner Seide zusammen, legt das Ganze auf ein rechteckiges Stück Filtrierpapier, welches so breit ist, daß, wenn es auf der konkaven Seite eines Platintiegeldeckels aufliegt, die vier Ecken auf dem Rand aufliegen und das Übrige so stützen, daß es das Metall nicht berührt; man soll ein Zuviel von Papier vermeiden, weil es Sauerstoff verbraucht, welcher zur Verbrennung der Wolle benötigt wird; man lege den so beschickten Platintiegeldeckel auf den Verbrennungstisch einer Calorimeterbombe, bringe den Schmelzdraht an seine Stelle der elektrischen Zuleitung und lasse ihn die Mitte der Spitze der Papierhülse berühren, bringe etwa 50 *ccm* einer 2%igen Ammoniumcarbonatlösung in die Bombe, schraube den Deckel dicht auf und lasse genügend Sauerstoff bis zu einem Druck von 10,5—12,5 Atm. einströmen, wobei dafür zu sorgen ist, daß Papier und Muster nicht feucht werden, zünde das Muster und lasse die Bombe unter gelegentlichem Umschwenken 10 Minuten stehen, bis aller Schwefel durch die $(NH_4)_2CO_3$-Lösung absorbiert ist, öffne die Bombe und filtriere die Lösung, um die Kügelchen vom geschmolzenen Zünddraht zu entfernen, sammle die Lösung in einem 300 *ccm*-Becherglas, säure mit 2 *ccm* konz. Salzsäure (D 1,18) im Überschuß an, verdünne mit Wasser auf 250 *ccm*, erhitze auf dem Wasser-

[1]) Atti R. Accad. Scienze Torino **66**, 163 (1931).

bad und setze 10 *ccm* 5%ige Bariumchloridlösung (zu bereiten aus 50 *g* $BaCl_2.2\,H_2O$ in 1 *l* destillierten Wassers unter Zusatz von 3 Tropfen konz. Salzsäure) zu, lasse die Lösung stehen (am besten über Nacht), bis sich der Niederschlag abgesetzt hat, sammle das Bariumsulfat auf einem Filter, wasche mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlor-Reaktion aus, führe in einen gewogenen Tiegel über, glühe im Muffelofen so, daß innerhalb 1½—2 Stunden der Tiegel von Zimmertemperatur bis zur Rotglut kommt, lasse im Exsiccator abkühlen und wäge.

Zur Analyse der Wolle auf Sulfat mit Zerstörung der Wollfaser, aber ohne Oxydation des Cystinschwefels, jedoch unter Freimachen des Sulfatschwefels zu seiner quantitativen Bestimmung bemerkt der Verfasser vorher, daß von den beiden Wegen, die Wolle in Alkali zu lösen oder in saurer Lösung zu arbeiten, das erstere Verfahren zu kolloidalen, schwer zu filtrierenden und zu reinigenden Lösungen führt und dazu ein Angriff des Cystinschwefels nicht ausgeschlossen ist, wogegen diese Schwierigkeiten bei der Arbeit mit Salzsäure fortfallen, und gibt folgende Vorschrift zur Bestimmung des Sulfatschwefels in Wolle in Abwesenheit von Substanzen, welche in Salzsäure unlösliche Sulfate bilden können: Man wäge 1—1,5 *g* konditionierter oder trockner Wolle ab, bringt sie in ein Pyrexglasproberohr von etwa 19 *cm* Länge und 75 *ccm* Inhalt, gebe 20 *ccm* Salzsäure von 30 Gewichtsprozent hinzu und erwärme im Wasserbad bei 95—100° C unter gelegentlichem Umrühren, bis sich die Wolle gelöst hat, wozu gewöhnlich 20—30 Minuten genügen, kühle die Lösung ab, verdünne mit etwa gleichen Raumteilen Wasser und filtriere, sammle das Filtrat in einem 300 *ccm*-Becherglas, verdünne auf 250 *ccm*, erwärme auf dem Dampfbad und setze 10 *ccm* 5%ige Bariumchloridlösung zu, filtriere, glühe und wäge das Bariumsulfat.

Über die Jodzahl der Wolle, eine Methode zur Bestimmung der Einwirkung verschiedener chemischer Reagenzien auf Wolle und andere Proteine haben M. Harris, H. A. Neville und W. C. Fritz[1]) Untersuchungen angestellt. Die Jodzahl gibt ein qualitatives Maß von der Ausdehnung, bis zu welcher die Aminogruppen durch verschiedene Behandlung des Proteins angegriffen werden. Die Jodzahl, gewöhnlich bei Fetten und Ölen als Maß für die ungesättigten Valenzen angewendet, zeigt an, wieviel *cg* Jod sich mit 1 *g* des Untersuchungsmaterials verbinden. Aliphatische Aminosäuren sind gesättigte Verbindungen, haben aber trotzdem bestimmte und reproduzierbare Jodzahlen. Der Versuch beweist, daß das Jod nur mit den freien Aminogruppen in diesen Verbindungen reagiert, außer wenn diese, wie z. B. bei Cystein, leicht oxydierbare Gruppen enthalten, welche auch reagieren, — Die Jodzahlen der Proteine können nach der gleichen Methode wie für Öle bestimmt werden, ein Teil wenigstens des Jodadditionsvermögens jedes Proteins kann den freien Aminogruppen zugeschrieben werden. — Methoden. Die Jodzahlen wurden nach einer Modifikation der Methode von J. J. A. Wijs[2]) gewonnen: Man benutzte eine Lösung von Jod-

[1]) Bureau Standards Journ. Research Paper **12**, Nr. 689, 803 (1934). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **43**, 662 (1904); **80**, 303 (1930).

monochlorid in Eisessig zur Bestimmung des Gesamthalogens: zu jedem Versuch brauchte man von den Aminosäuren oder ihren Derivaten etwa 0,1 *g* und von den Proteinen etwa 0,5 *g*. Man zerschnitt die Wollfasern in sehr kurze Stückchen; die Jodzahlen so zerschnittener Wolle waren gleich denen der gepulverten Wolle. Die Muster wurden bei 65% relativer Feuchtigkeit bei 21,1° C konditioniert. Konditionierte und getrocknete Wolle gaben gleiche Jodzahlen auf Basis des Wollproteins berechnet. Zur Bestimmung der Jodzahl versetzte man das abgewogene Wollmuster in einer Flasche mit 25 *ccm* Eisessig, gab 25 *ccm* Wijslösung hinzu, ließ unter gelegentlichem Schütteln $^1/_2$ Stunde bei 25° C stehen, gab dann 50 *ccm* Wasser und 20 *ccm* einer 15%igen Jodkaliumlösung hinzu; nun wurde so viel Thiosulfatlösung zugegeben, wie vorher durch einen blinden Versuch ermittelt worden war. $^1/_2$ Stunde stehengelassen und der Thiosulfatüberschuß nach Zufügen von 10 *ccm* 1%iger Stärkelösung mit n-Jodlösung titriert. Dieses Verfahren wurde bei sämtlichen Jodzahlbestimmungen angewendet; alles Jod wurde aus der Wolle entfernt, so daß dieselbe so weiß wie das Ausgangsmaterial erschien. Dieses vollkommene Freiwerden der Wolle von Halogen zeigt auch, daß das Halogen mit der Wolle verbunden aus der Wijsschen Lösung durch wäßrige Lösungen in irgendeiner gebundenen Form herausgenommen wurde und nicht als freies Jod, da es mit seinem Äquivalent Thiosulfat nicht reagierte. — Es wird ferner gezeigt, daß Aminosäuren Jodzahlen geben, nicht aber die entsprechenden Hydroxyd-Alkoholsäuren; ebenso nur die Verbindungen mit freien Aminogruppen, während die mit Säuren abgesättigten Aminogruppen kein Jod binden können. Dagegen ist die Reaktion der Halogene mit einfachen Aminosäuren unter den Bedingungen dieser Versuche keineswegs vollständig, und die theoretischen Jodzahlen von Glycerin und Leucin gemäß der stöchiometrischen Reaktion 338, bezw. 194 werden nicht erreicht; augenscheinlich ist das Studium anderer Faktoren, wie z. B. der p_H-Werte und Molekularkonzentrationen, nötig, wenn diese Methode genau quantitativ werden soll. Mit steigendem Molekulargewicht der Aminosäure steigt die Reaktion mit Jod, sie wird für einige Proteine nahezu stöchiometrisch. Das Cysteinhydrochlorid wird eine Jodzahl = 0 geben, wenn die Reaktionen auf die freien Aminogruppen begrenzt werden, dagegen enthält diese eigentümliche Aminosäure (Thioamidopropionsäure) die leicht oxydierbaren SH-Gruppen, welche mit Jod unter Cystinbildung reagieren. Die theoretische Jodzahl von Cysteinhydrochlorid ist nach der Reaktion:

$$2\,R\,.\,CH_2\,.\,SH + J_2 = R\,.\,CH_2S{-}SCH_2R + 2\,HJ = 83.$$

Da Acetamid, Hippursäure und ähnliche Amide keine Jodzahlen geben, so kann geschlossen werden, daß der Amidstickstoff nicht zur Jodzahl eines Proteins beiträgt. Über diese Reaktionen mit Jod, welche als Additions- oder Oxydationsreaktionen betrachtet werden können, hat H. Phillips[1]) Erörterungen veröffentlicht und über die oxydierende

[1]) Journ. Int. Soc. Leather Trades Chem. **17**, 151 (1933).

Wirkung der Wijslösung A. P. Mathews[1]). — Proteine: Eine Zusammenstellung der isoelektrischen Punkte und der Jodzahlen einer Reihe von Proteinen (Fibrin aus Seide, Keratin aus Wolle, Gelatine, Zein aus Getreide und Gliadin aus Weizen) zeigt, wie sich der Schwefelgehalt in seinen verschiedenen Formen, der Aminostickstoffgehalt und der jeweilige p_H-Wert in den Jodzahlen ausdrückt. Fibrin hat niedrigen Gehalt an freiem Aminostickstoff und einen isoelektrischen Punkt bei relativ hoher Acidität. Nach seinem isoelektrischen Punkt und den angenommenen Werten für freien Aminostickstoff sollte Wollkeratin mit einer Jodzahl unter der der Gelatine kommen. Der Versuch ergibt aber eine andere Zahl, weil das Keratin das einzige Protein mit einem bemerkenswerten Schwefelgehalt ist, wovon ein Teil als Cystein zugegen ist, das wie wir sahen, bereitwillig mit Jod reagiert; deshalb ist nur ein Teil der Jodzahl der Wolle dem Aminostickstoff des Keratins zuzuschreiben. Zein und Gliadin zeigen hohe Jodzahlen und bekanntlich isoelektrische Punkte bei relativ hohen p_H-Werten. — Die experimentell ermittelten Jodzahlen für Seide, Wolle und Gelatine sind in guter Übereinstimmung mit den stöchiometrisch errechneten Zahlen für die Aminogruppen: Zein gilt als frei von freiem Aminostickstoff und Gliadin soll nur 1,9 *mg* Aminostickstoff im *g* Protein enthalten; rechnet man daraus die Jodzahl, so ergibt die Analyse viel höhere Zahlen. — Wolle: Bei der Behandlung der Wolle mit verschiedenen Chemikalien und darauffolgender Jodzahlbestimmung zeigt sich die Wirkung dieser Behandlungen.

	Jodzahl
1. Rohwolle, mit Lösungsmitteln gereinigt und gespült,	14,2
2. Rohwolle, vorgereinigt 1% Soda bei 70° C, ...	14,2
3. Rohwolle, mit 1%igem Formaldehyd behandelt, . .	5,9
4. Rohwolle, mit neutraler 1%iger Wasserstoffsuperoxydlösung behandelt, ...	14,1
5. Rohwolle, mit n-Schwefelsäure behandelt, ...	7,2
6. Rohwolle, mit 1%iger saurer Wasserstoffsuperoxydlösung mit n-Schwefelsäure behandelt, ...	7,2
7. Rohwolle, wie 5 mit n-Schwefelsäure behandelt, später neutralisiert mit Sodalösung, ...	14,2
8. Rohwolle, mit ammoniakalischer 1%iger Wasserstoffsuperoxydlösung behandelt, ...	4,3
9. Rohwolle, mit alkalischer 1%iger Wasserstoffsuperoxydlösung (mit 0,5%iger Sodalösung) behandelt,	5,3
10. Rohwolle, mit saurer 1%iger Kaliumpermanganatlösung 8 Stunden lang behandelt, ...	1,5
11. Rohwolle, mit 0,1%iger salpetriger Säure bei 25° C 3 Stunden lang behandelt, ...	4,7
12. Rohwolle, mit 0,1%iger salpetriger Säure bei 0° C behandelt, ...	4,8

Das Reinigen mit 1%iger Sodalauge bei 70° C und mit mehr Soda und bei höherer Temperatur hatte, trotzdem die Wolle schon im Aussehen

[1]) Physiological Chemistry S. 122 (1916).

geschädigt und rauh behandelt schien, keinen Einfluß auf den Gehalt an Cysteinschwefel oder Aminostickstoff. In neutraler Lösung hat 1%iges Wasserstoffsuperoxyd die Jodzahl nicht geändert; in saurer Lösung hat 1%iges Wasserstoffsuperoxyd ebenso gewirkt, wie die Behandlung mit n-Schwefelsäure und diese Wirkung wurde wieder aufgehoben, als man die Schwefelsäure mit Soda wieder neutralisierte; dagegen haben alkalische H_2O_2-Lösungen die Jodzahl beträchtlich erniedrigt; mithin oxydiert H_2O_2 in neutraler und saurer Lösung weder den Cysteinschwefel noch die Aminogruppen, wohl aber beide in alkalischer Lösung in begrenztem Maß. Ein stärkeres Oxydationsmittel drückt aber die Jodzahl stärker als irgendein anderes Mittel, aber es wird die Wolle auch ernstlich durch diese Behandlung geschädigt. Salpetrige Säure erniedrigt die Jodzahl voraussichtlich, weil sie die Aminogruppen in Hydroxylgruppen überführt, auch den Cysteinschwefel der Wolle oxydiert. Höhere Konzentrationen oder längere Behandlung erniedrigen die Jodzahl nicht weiter, färben aber die Wolle zunehmend gelb, besonders bei Temperaturen über 0^0 C. — Während die Jodzahl durch Säure herabgedrückt wird, erhöht sie sich durch alkalische Behandlung wieder auf den ursprünglichen Wert, doch muß ein Einweichen für einige Zeit in überschüssiger Alkalilauge stattfinden, um dies Ziel zu erreichen; alleiniges, rasches Austitrieren der Säure mit Alkali zum Endpunkt unter Verwendung von Phenolphthalein nimmt nicht alle gebundene Säure weg. Auf ein Schaubild, welches diese Vorgänge erläutert, sei hingewiesen; ebenso auf ein zweites Schaubild, welches die schädigende, zerstörende, das Keratin lösende und hydrolysierende Wirkung stärker, wenn auch verdünnter Alkalien aufzeigt, und zu dem Schluß führt, daß die Jodzahl kein Maß für den hydrolytischen Zusammenbruch der Wolle ist. Einer Reihe von Zwecken kann die Methode dienen; fernere Studien mögen ihre Genauigkeit und Nützlichkeit noch erweitern.

Über physikochemische Methoden zur Bestimmung der Wollbeschädigung berichten A. Itkina und Plechan[1]): Diese Verfahren zur Bestimmung des Beschädigungsgrades sind noch wenig entwickelt; folgende Methoden wurden von den Verfassern nachgeprüft: 1. Colorimetrische Methode zur Bestimmung der Diazoreaktion an Wollhaaren. 2. Adsorption von Farbstoffen. 3. Allwördensche Reaktion mit quantitativer Charakteristik der Beschädigungen. 4. Quellbarkeit der Wollhaare: mikroskopische und gravimetrische Prüfung. 5. Bestimmung des Aminostickstoffs. 6. Löslichkeitszahl (oder Gewichtsverlust). — 1. Colorimetrische Prüfung. Modifikation der Methode von H. Pauly[2]): 0,2 *g* des zu prüfenden Wollmusters (Wollhaare oder Wollstoff) werden in einem Gläschen mit 30 *ccm* 9%iger Sodalösung benetzt; man verreibt 0,2 *g* Diazotat (z. B. Echtscharlachsalz R) mit einigen Tropfen Wasser zu Brei, löst in 5 *ccm* kalten Wassers, gießt die Lösung in das Gläschen mit Wolle und Sodalösung und rührt 10 Minuten lang um; dann wird die Wolle herausgenommen, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen

[1]) Melliands Textilber. **16**, 45, 106 (1935). — [2]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **42**, 508 (1904).

und in einen 500 *ccm*-Meßkolben übergeführt, welcher 10 *ccm* 1%ige Natronlauge enthält. Der Kolben wird zur völligen Auflösung der Probe auf ein kochendes Wasserbad gestellt, bis zu Zimmertemperatur abgekühlt, mit Wasser aufgefüllt, gut umgeschüttelt. Die Lösung wird colorimetriert. Die Normalvergleichslösung stellt man durch Auflösen von 0,008 *g* Tyrosin in 5 *ccm* 9%iger Natronlauge, Versetzen mit dem in 5 *ccm* Wasser aufgelösten Diazotat (Echtscharlach R), Auffüllen zur Marke (= 25 *ccm*) und 5 Minuten langes Erwärmen auf dem Wasserbad auf 85° C her, wobei die schwach kanariengelbe Färbung in Orangebraun übergeht. Die Konzentration der Normallösung betrug 0,0612%. Bestimmung der Beschädigung: Eine entsprechende Probe einer praktisch unbeschädigten Wolle wurde in Lauge gelöst, eine gleiche Menge Diazotat zugegeben und eine gefärbte Lösung erhalten, deren Konzentration der zu 100% geschädigten Wolle entspricht. Der Prozentsatz einer beschädigten Wolle wird dann ermittelt nach der Formel: $A_x = \frac{C_x \cdot 100}{A}$ in %, wobei A die einer 100%igen Schädigung entsprechende Konzentration der Lösung, A_x der Ausdruck für die Beschädigung der untersuchten Probe ist. $C_x = \frac{h \cdot m \cdot C_m}{h_x}$.

h = Höhe der Flüssigkeitssäule der Normallösung,
h_x = Höhe der Flüssigkeitssäule der untersuchten Lösung,
C_m = Konzentration der Normallösung,
C_x = Konzentration der untersuchten Lösung.

	Beschädigung
So zeigte eine Probe Merinowolle, ungewaschen, ungefärbt, unbeschädigt, ...	11%
Dieselbe, durch Erhitzen auf 80° C mittels 0,025%iger Pottaschelösung beschädigt, ...	14,05%
Dieselbe, durch Kochen mit Wasser beschädigt, ...	12,2 %
Dieselbe, mittels 0,1%iger Schwefelsäure beschädigt. . . .	15,6 %
Dieselbe, unter Carbonisationsbedingungen beschädigt, . .	13,2 %
Dieselbe, durch Insolation (Sonnenbelichtung) während 3½ Monaten beschädigt, ...	33,9 %

2. Beschädigte Wollhaare adsorbieren mehr Farbstoff als unbeschädigte, der Beschädigungsgrad ist also umso geringer, je mehr Farbstoff in der Flotte zurückbleibt. Benzopurpurin färbt sich in saurer Lösung mit unbeschädigter Wolle blau, man erzielt dann die zum Colorimetrieren nötige Rotfärbung durch Zusatz einiger Tropfen Lauge. — 3. Die Allwördensche Reaktion: Einwirkung von Chlorwasser auf Wollhaare ist wohlgeeignet zur quantitativen Ermittlung des Beschädigungsgrades, verursacht sowohl durch Laugen als auch durch Säuren. Bei der Prüfung erscheinen auf den unbeschädigten Stellen Gasblasen, so daß man Stufen hat:

0 — ganz ohne Blasen = total beschädigt,
1 — total mit Blasen bedeckt = total unbeschädigt.
Dazwischen $^9/_{10}$ $^3/_4$ $^1/_2$ $^1/_4$ $^1/_{10}$ unbeschädigt.

Die erhaltenen Zahlen sind jedoch nicht als absolute zu betrachten, da z. B. eine unbeschädigte Merinowolle einmal 16,5% ein andermal 49%, nach Insolation (Sonnenbelichtung von 1½ Monaten ohne Glasbedeckung 98%, nach 3½ Monaten 100% zeigte, unbeschädigt und mit saurem Farbstoff gefärbt (ohne vorherige Entfärbung) 47%, dieselbe aber nach 3½ Monaten Insolation 63% Beschädigung zeigte, daß hingegen eine Färbung mit substantivem Farbstoff 100% und mit substantivem Farbstoff nach 3½ Monaten Insolation ebenfalls 100% Schädigung zeigte. — 4. Die Quellbarkeit der Wollfaser wurde mikrometrisch gemessen; sie beruht offenbar darauf, daß die behandelnden Flüssigkeiten (Wasser, Ameisensäure, Schwefelsäure) in die Micellenzwischenräume mehr oder weniger leicht eindringen, daß also die Auflockerung der Faser durch die Beschädigung die Quellbarkeit erhöht; es gibt aber auch die Gewichtsveränderung durch Flüssigkeitsaufnahme ein Maß für den Beschädigungsgrad. — 5. Auch die Löslichkeit der Aminogruppen wurde als Maß für den Abbau der Wollfaser durch Beschädigung benutzt; man ermittelte zunächst den Gesamtaminostickstoff in einem gewogenen Muster durch 1stündiges Kochen in einer 0,4%igen Natronlauge; er betrug 6,25%; diese Zahl wurde als 100% Beschädigung eingesetzt.

	Amino-N	Beschädigung
Eine Probe der gleichen Wolle, 1 Stunde lang in Wasser gekocht, zeigte	0,31 % =	4,98%
„ 0,025% Pottaschelösung bei 80° C	0,426% =	6,82%
„ 0,025% Pottaschelösung gekocht	0,538% =	8,61%
„ 0,1% Schwefelsäure bei 80° C	0,433% =	6,94%
„ 0,4% Pottasche bei 80° C	0,468% =	7,5 %
„ 0,4% Pottasche gekocht	0,619% =	9,88%
„ 0,4% Natronlauge gekocht	6,25 % =	100,00%

Eine experimentelle Bestimmung des Wärmeschutzes von Kleiderstoffen führt E. Mönch[1]) aus. Nach kurzer Erläuterung der Schwierigkeiten, welche sich bei Messungen der Wärmeleit- und -strahlungszahlen von Kleiderstoffen durch ihre Grobfaserigkeit und sonstige Struktur ergeben, zeigt der Verfasser, wie er diese Schwierigkeiten umgeht, indem er den Wärmedurchgang solcher Stoffe im ganzen ermittelt und so eine Zahl K erhält als Wärmemenge, die in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit des Kleidungsstoffes strömt, wenn zwischen Körperoberfläche und Umgebungsluft die Temperaturdifferenz von 1° C. herrscht = Wärmedurchgangszahl. Er hat sich zur Ermittlung dieser Zahl einer Vorrichtung bedient, die im wesentlichen aus einem elektrisch heizbaren, allseitig mit Schutzheizung versehenen, gegen sonstige Wärmeverlustquellen wohl isolierten cylindrischen Körper besteht, auf welchen die zu prüfenden Stoffe, entweder dicht anliegend oder durch einen bestimmten Zwischenraum vom Heizcylinder getrennt, aufgewickelt und aufgenäht werden können. Diese Abstände können durch ringförmige Stoff- oder Korkzwischenlagen zwischen 1 *cm* oder Bruchteilen davon variiert werden. Mittels mehrerer Thermoelemente

[1]) Melliands Textilber. **16**, 24 (1935); M. C. Marsh, Proc. physic. Soc. (London) **42**, 570 (1930).

werden sowohl die auftretenden Temperaturdifferenzen auf der Versuchsfläche gemessen als auch die Stellen durch Messung kontrolliert, die durch die erwähnte Schutzheizung und Isolation eine richtige Temperaturverteilung gewährleisten sollen. Der Apparat kann behufs Untersuchung der Wärmeleitung in bewegter Luft, also im Wind, noch in einen Kanal eingebaut werden, in welchem ein gemessener und durch ein Blechgitter gleichgerichteter Luftstrom mittels eines Ventilators durchgeblasen wird. Die Untersuchungen haben folgende Resultate ergeben: I. Bei anliegendem Stoff tritt die Wirkung der Luftdurchlässigkeit des Stoffs gegen die Wirkung der Wärmedurchlässigkeit zurück; bei den 7 Stoffarten: 1. Damenstoff, 2. Sommeranzugsstoff, 3. Windjackenstoff, 4. Sportanzugsstoff, 5. Winteranzugsstoff, 6. Uniformstoff, 7. Wintermantelstoff isoliert am besten 7 und es folgen: 6—4—1—5—2—3; dabei ist nicht das Gewicht der Flächeneinheit maßgebend. II. Bei Abstand des Stoffes um 1 *cm* wird die wärmeschützende Wirkung durch die Luftdurchlässigkeit völlig überdeckt und die Reihenfolge ist nun: 6—3—5—2—7—4—1, so daß hier der Windjackenstoff 3 weit besser wie der Wintermantelstoff 7 wärmeschützend wirkt. Man kann die Luftdurchlässigkeit eines solchen Wintermantelstoffs, wie bekannt, durch Einlagen eines wenig luftdurchlässigen Futterstoffs beheben. Zahlentafeln und Schaulinien erläutern diese Ausführungen, die in den Sätzen gipfeln: Der Wärmeschutz eines Stoffes ist durch seine Luftdurchlässigkeit und seine Wärmedurchlässigkeit bedingt; erstere wird ermittelt, indem man Luft aus einem Gasometer bei bekanntem Druck durch den Stoff bläst, letztere durch Messung der Heizwärme, welche bei bestimmter Außentemperatur den mit dem Stoff umgebenen Versuchscylinder auf bestimmter Temperatur zu halten vermag. Dabei werden die Wirkungen bewegter Luft, Anliegen oder Abstand des Stoffs am Versuchscylinder berücksichtigt; besonders wichtig ist das Ergebnis, daß bei Wind die Luftdurchlässigkeit praktisch ohne Einfluß ist, wenn der Stoff dicht am Körper oder an einer luftundurchlässigen Schicht anliegt, daß sie dagegen den Wärmeschutz ungünstig beeinflußt, wenn zwischen Stoff und Körper ein Luftzwischenraum besteht.

Zur Anwendung von Kupferoxydammoniak zur Bestimmung der Verunreinigungen der Linters gibt A. P. Sakoschtschikow[1]) folgende Vorschrift: Er verwendet das Schweitzersche Reagens; Man bringt 1,5 *g* rohe oder 3 *g* gereinigte Linters[2]) in einen Schott-(Glassinter-)Trichter, den man mittels Gummischlauchs an einen Kjeldahlkolben anschließt, in welchem Salzsäure erhitzt wird; man läßt den Salzsäuredampf 2 Minuten lang auf die Fasern einwirken und bringt den Trichter mit den Linters in den oberen Teil eines mit Ammoniak gefüllten Kolbens, der zum Kochpunkt erhitzt wird. Die mit Ammoniakdampf neutralisierten Fasern werden samt Trichter auf einen Bunsenkolben (Saugflasche) gebracht und mit 500 *ccm* Wasser von

[1]) Kunstfaser (russ.) 1934, S. 36; durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3069 (1934). — [2]) Bei der Enthülsung der Baumwollsamen gewonnene längere Fasern.

80—90° C zwecks Entfernung des Chlorammoniums und der reduzierenden Stoffe ausgewaschen. Hierauf wird die Faser mit 10—15 *ccm* 25%igem Ammoniak übergossen, in den unten verschlossenen Trichter gebracht und mit Schweitzers Reagens übergossen, einige Minuten geschüttelt und filtriert, mit 30–40 *ccm* Reagens nachgewaschen, dann mit 50 *ccm* 5%iger, 50—60° C heißer Schwefelsäure und endlich mit Wasser. Der ungelöste Rückstand ist gleich den Verunreinigungen.

Die Bedeutung der Kupferzahl für die Beurteilung des Schädigungsgrades von Textilfasern erörtern R. Smit und J. Ph. Peper[1]). Nach ausführlicher Kritik der verschiedenen Methoden der Kupferzahlbestimmung nach T. Dokkum, nach A. Braidy, nach H. Wenzl und nach E. Hägglund-Knecht-Thompson wird die Wenzl-Methode als weniger empfindlich und als stets niedrige Resultate liefernd erkannt, die drei anderen werden als gleichwertig befunden, aber schließlich wird doch die Methode von T. Dokkum[2]) als die einfachste, schnellste und höchste Werte liefernde Methode bezeichnet und empfohlen. *Ausführungsvorschrift:* 1. Vergleichsuntersuchung (blinder Versuch). Man bringt in einen Erlenmeyerkolben von 300 *ccm* Inhalt 60 *ccm* Wasser, kocht die Luft heraus, fügt 10 *ccm* Fehlingsche Lösung I (aus einer Bürette oder Pipette) und 10 *ccm* Fehlingsche Lösung II hinzu, kocht 15 Minuten am Rückflußkühler, wobei man, um Überhitzen und Stoßen zu vermeiden, auf zwei konkav aufeinander gelegte Drahtgazeunterlagen eine Asbestplatte mit runder Öffnung unterlegt, kühlt unter der Wasserleitung ab, fügt 10 *ccm* 30%ige Jodkaliumlösung und 10 *ccm* 25%ige Schwefelsäure hinzu und titriert mit 0,1 n-Thiosulfatlösung und Stärkelösung zurück. Der Verbrauch sei a *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung. 2. Man wägt 2 *g* des in Stückchen von 5 × 5 *mm* zerschnittenen Gewebes ab, bringt sie in einen 300 *ccm*-Erlenmeyerkolben, fügt 60 *ccm* Wasser hinzu, kocht am Rückflußkühler die Luft heraus, fügt 10 *ccm* Fehlinglösung I (aus Pipette oder Bürette) und 10 *ccm* Fehlinglösung II hinzu, kocht 15 Minuten wie oben auf doppelter Drahtgaze und gelochter Asbestplatte am Rückflußkühler, kühlt unter der Wasserleitung ab, fügt 10 *ccm* 30%ige KJ-Lösung, 10 *ccm* 25%ige Schwefelsäure und a *ccm* 0,1 n-Thiosulfatlösung (Menge des blinden Versuchs) hinzu und titriert unter Stärkezusatz mit 0,1 n-Jodlösung zurück. Verbraucht werden x *ccm*. Nach der Tabelle von S. N. Schoorl[3]) entspricht 1 *ccm* 0,1 n-Jodlösung 6,36 *mg* Cu, also ist die Kupferzahl des Gewebes

$$\frac{100}{2} \cdot \frac{6{,}36 \cdot x}{1000}.$$

Anm. 1. Durch das Auskochen wird die im Gewebe festgehaltene und sonst auf das Cu oxydierend wirkende Luft entfernt.

---

[1]) Mellands Textilber. **15**, 218, 263 (1934); vergl. diese Ztschrft. **98**, 459 (1934), wo nach einer anderen Veröffentlichung dieser Verfasser bereits kurz über denselben Gegenstand berichtet worden ist; dort auch die Zitate der oben angeführten Methoden. — [2]) Mitt. d. niederl. Reichsfaserforschungsinstituts Nr. 14. Leipziger Monatsschrift 1925, 6, 212. — [3]) Chem. Weekbl. **26**, 130 (1929).

Anm. 2. Der Umschlag ist bei der Rücktitrierung des überschüssigen Thiosulfats mit Jod schärfer als beim direkten Titrieren mit Thiosulfat.

Die Verfasser haben versucht, einen Zusammenhang zwischen Kupferzahl und Schädigungsgrad von Textilfasern zu finden, da die Kupferzahl anzeigt, daß ein chemischer Angriff der Cellulose stattgefunden hat. Nun geben auch ungeschädigte Baumwolle und Cellulose für Papierfabrikation niemals eine Kupferzahl von 0, aber ungeschädigte Cellulose, z. B. gut gebleichte Baumwolle, soll nach Dokkum eine Kupferzahl von nicht mehr als 0,3—0,4 haben. Eine Beziehung zwischen Kupferzahl und Festigkeitsrückgang wurde auch nicht gefunden, da z. B. bei Angriff durch neutrale Natriumhypochloritlösung bei gleichem Festigkeitsverlust eine viel höhere Kupferzahl gefunden wird, als bei Angriff durch alkalische Hypochloritlösung oder durch Säuren. D. A. Clibbens und B. P. Ridge[1]) haben nun eine Beziehung zwischen Festigkeitsverlust und Flüssigkeitsgrad der Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak gefunden, mit dem Vorbehalt, daß die Baumwolle nach der Schädigung erst mit verdünnter Lauge oder Soda unter Druck gekocht wird, da beim Kochen mit alkalischer Hypochloritlösung oder mit Säuren sofort das Maximum an Festigkeitsrückgang entsteht, während neutrale Hypochloritlösung zuerst nur einen Bruchteil der Schädigung bewirkt, welche dann bei alkalischem Kochen unter Druck erst zum Maximum ansteigt. Immerhin haben die Verfasser doch gefunden, daß eine bestimmte Kupferzahl auch einem bestimmten Festigkeitsverlust bei schließlicher alkalischer Behandlung entspricht, so daß es scheint, als könne doch ein Zusammenhang zwischen Kupferzahl und Festigkeitsverlust gefunden und die bisherige umständliche Methode, den Festigkeitsverlust durch die Bestimmung des Flüssigkeitsgrades der Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak zu ermitteln, durch die viel einfachere und raschere Kupferzahlbestimmung ersetzt werden.

Methoden zur Bestimmung der Mercerisierwirkung moderner Hilfsmittel bespricht F. Siefert[2]). Er hält das Vorkochen und Beuchen beim Mercerisieren für überflüssig und leicht schädigend für die Faser und stellt fest, daß bei richtiger Leitung des Verfahrens die inkrustierenden Substanzen der Rohbaumwolle durch die Mercerisierlauge gelöst werden, so daß in den meisten Fällen die Bleiche genügt, um ein tadelloses Weiß zu erzielen. Zur Entfernung der die Rohbaumwolle umhüllenden Wachse, die der Mercerisierlauge den Zutritt verwehren, sind gut laugenlösliche, mit den Fettstoffen sich leicht verbindende Körper zweckmäßig, besonders Kresole und ihre Homologen, die Xylenole, deren Wirkung durch gewisse organische Zusätze gesteigert werden konnte. Neuerdings bringen die Fabriken zahllose kresolfreie Mercerisiermittel aller Art auf den Markt, welche gute Löslichkeit in Gebrauchslaugen von 28—32° Bé mit geringer Schaumbildung und hoher Netzfähigkeit verbinden. Bei der Prüfung solcher Mittel ist nicht allein die Netzfähigkeit maßgebend, sondern vor allem die Laugenlöslichkeit,

[1]) Journ. Text.-Inst. **19**, 394 T (1928). — [2]) Melliands Textilber. **15**, 367 (1934).

sonst schwimmt das Mercerisiermittel oben, die eingetauchte Baumwolle wird davon umhüllt und fällt dann durch die Laugenschicht hindurch, ohne von der Lauge durchdrungen und zum Schrumpfen gebracht zu werden. Zur Prüfung benutzt man daher einen Schrumpfmesser mit Zeiger, welcher ein schwach gespanntes Faserbündel aufnimmt; beim Eintauchen zeigt dann das Voranschreiten des Zeigers infolge der zunehmenden Spannung den Schrumpfungsgrad an, also das beim Mercerisieren entstehende Quellen des Gewebes. Mit solcher Apparatur lassen sich Fragen über Badtemperatur, Laugenkonzentration, Mercerisiermittelmenge und -art entscheiden. Man hat damit gefunden, daß eine Konzentration von 30° Bé bei 20° C genügt, daß eine höhere Konzentration keine höhere Wirkung ausübt, sondern daß diese abnimmt, daß auch eine Vermehrung des Mercerisiermittels über ein Maximum keine Steigerung bringt; daß man jedoch darauf achten muß, die Laugenkonzentration durch zeitweisen Zusatz von starker Lauge auf der Höhe von 30° Bé zu halten, da die Baumwolle Natriumhydroxyd aufnimmt und dadurch die Lauge verarmt. Der Verfasser hält die Rohmercerisation ohne Vorkochen zur Erzeugung besten Glanzes, Erhaltung des Warengewichts, des guten Griffes und der Elastizität der Faser für die schnellste und sicherste Methode und bei sorgfältiger Beachtung der Minimalmengen des Mercerisiermittels auch für nicht teuerer als die Mercerisation der vorgekochten Ware.

Gefärbte Wollstoffe und ihre Echtheit. — Betrachtungen über Prüfmethoden, die in den Berichten des Echtheitskomitees der Society of Dyers and Colourists empfohlen werden. Bericht von H. Wolff[1]). Der Verfasser schildert ausführlich die Entwicklung der Bestrebungen nach Normalmethoden zur Echtheitsprüfung von Textilien, das Zusammentreten der betreffenden Forschungsvereinigungen, ihre Organisation und ihre umfangreichen und kostspieligen Arbeiten. Die Arbeiten erstrecken sich, soweit das Echtheitskomitee seinen ersten Bericht erstattet hat, auf Lichtechtheit, Schweißechtheit und Waschfestigkeit. Bezüglich der Lichtechtheit Normen aufzustellen, findet hauptsächlich Schwierigkeiten in dem Umstand, daß die Lichtechtheit schwankt mit dem Orte, wo man belichtet, mit der Luftfeuchtigkeit, der Temperatur und dem Material, ob Wolle, Seide oder Baumwolle, dem Farbstoff usw. Das Komitee hat deshalb ein Normalgewebe „Botany Kammgarn-Serge", ein Wolletuch von $14\frac{1}{2}$ Unzen (etwa 411 *g*) auf das laufende Yard (0.9144 *m*) zu 56 Zoll (1.4 *m*) Breite, bestimmt und eine Reihe von Farbstoffen ausgewählt in acht Lichtechtheitsstufen, welche ausreichen und den Vorzug haben, auch mit den in Amerika und Deutschland gebrauchten übereinzustimmen. Die vergänglichsten, am schnellsten verschießenden Farben haben Nr. 1, die echtesten Nr. 8. Alles was weniger als Nr. 2 hat, rechnet unter 1. Die deutschen und amerikanischen Normalfarben werden ebenso wie die englischen auch auf Wolle gefärbt; dagegen werden verschiedene Farbstoffe benutzt:

[1]) Chem. Age **31**, 254 (1934).

Normal Rot	England	Deutschland
1	Alles, was weniger echt ist als 2	0,6% Brillant-Wollblau FFR extra
2	0,5% Sauer Magenta II S (I.C.I.)	0,6% Wollblau N. extra
3	0,5% Polarrot 3 B konz. (Geigy)	1,0% Brillant-Indocyanin 6 B
4	1% Cloth Fast Red R. (Soc. Chem. Ind.)	1,5% Woll-Echtblau G. L.
5	1% Alizarin Rubinole G.W. (I.G.)	1,3% Cyananthrol RX.
6	1% Kitou Fast Red 4 Bl (Soc. Chem. Ind.)	2,5% Alizarin direkt Blau A.G.G.
7	1.2% Alizarin-Orange A4 25 Pulv. (I. C. I.), gefärbt auf Zinkbeize	2.5% Indigosol A. Z. G.
8	1,75% Durindone-Rot B B 400 Pulv. (I. C. I.)	3,0% Indigosol-Blau A. G. G.

Normal Rot	Amerika	Normal Blau	England
1	2% Indigotin konz.	1	Alles, was weniger echt ist als 2
2	1.2% Scarlet 2 R konz.	2	0,5% Lissamine-Violett 6 BNS (I. C. I.)
3	2,0% Amaranth extra konz.	3	0,6% Brillant-Indocyanin 6 B (I. G.)
4	1,8% Sorbine Red X.	4	1,1% Polarblau G. konz. (Geigy)
5	2,5 Diamine Echtrot F. C.	5	0,5% Solway-Blau G. konz. (I. C. I.)
6	6% Indigosol O.	6	2,0% Alizarin-Hellblau 4 G. L. (Sandoz)
7	Noch nicht endgültig ausgewählt, früher ausgewählte	7	4% Caledon-Blau G CP 300 Pulv. (I. C. I.)
8	Farben wurden nicht befriedigend befunden.	8	3% Indigosol-Blau A. G. G. (Durand & Huguenin)

Der Berichterstatter meint, daß die deutschen Normalfarben, besonders die Nr. 7 und 8, noch vervollkommnet werden könnten.

Eine Schwierigkeit macht die Frage der Belichtung, besonders wirken die klimatischen Verhältnisse Deutschlands und Englands ungünstig; man hat Vorschläge mit künstlichen Lichtquellen gemacht, ist aber doch zur Prüfung im Sonnenlicht zurückgekehrt. Das englische Komitee hat die Frage, ob die Prüfungsobjekte mit Fensterglas zu bedecken seien, offen gelassen; in Deutschland bedeckt man, wie auch in Amerika, mit Fensterglas, trotzdem bekannt ist, daß dieses Glas die chemisch wirksamen ultravioletten Strahlen abhalten kann; auch England hat sich später dazu entschlossen. In Amerika hat man auch einen „Verschießungsmesser", („Fadeometer") konstruiert, sogar mit Kontrollinstrumenten für Temperatur und Luftfeuchtigkeit, und damit festgestellt, daß einer Sechsstundenperiode im Normalsonnenlicht 4,66 Fadeometerstunden entsprechen. Das Echtheitskomitee hat allerdings

dies Fadeometer in einer älteren Form als nicht befriedigend befunden, schätzt jedoch zwei neue Instrumente, das „Fugitometer" und eine C. P. A.-Verschießlampe, höher und empfiehlt sie. Beide benutzen eine Kohlenbogenlampe, haben Temperatur- und Luftfeuchtigkeitskonstanthaltung und können gleichzeitig beschleunigte Verschießprüfungen ausführen. Eine ähnliche Lampe wurde in den Canadian Textile Laboratories der Ontario Research Foundation hergestellt: sie soll ein verbessertes Fugitometer sein. Betreffs der Zeitdauer wurde festgestellt, daß vernünftige Verschießungswerte erst nach Perioden von 1, 4 und 16 Wochen erhalten werden können.

Bei Prüfung der Schweißechtheit ist darauf zu achten, daß frischer Schweiß, der einen p_H-Wert von 5,6 hat, nach einigen Stunden beim Stehen bei 37° C durch Anwachsen des Ammoniakstickstoffs infolge Bakterieneinwirkung einen p_H-Wert von 7,8 erreicht. Das Komitee schlägt deshalb vor, zwei Lösungen zu benutzen, eine saure und eine alkalische.

Saure Flüssigkeit:	Alkalische Flüssigkeit:
2,95 *g* Kochsalz,	0,839 *g* Chlorammonium,
0,75 *g* Harnstoff und	1,732 *g* Kochsalz,
1000 *ccm* Wasser	0,424 *ccm* Ammoniak (D 0,880)
werden durch Zugabe von 0,1 n-Essigsäure auf den p_H-Wert 5,6 gebracht.	und 1000 *ccm* Wasser werden durch Zusatz von 0,1 n-Essigsäure auf den p_H-Wert 7,8 gebracht.

Zur Schweißechtheitsprüfung tränkt man ein Stück des gefärbten Materials und etwa gleich große Stücke ungefärbten gleichen Stoffes, Baumwolle oder Wolle, sorgfältig mit einer der Probelösungen, legt das gefärbte Material zwischen zwei farblose Stoffe flach auf den Boden einer Krystallisierschale, gibt so viel Lösung zu, daß die Muster bedeckt sind, preßt die Stoffe zusammen und läßt $^1/_4$ Stunde stehen. Man gießt dann den Lösungsüberschuß ab und stellt die Stoffe in der Schale 4 Stunden lang in den Brutschrank bei 37° C. Man trennt dann die Stoffe voneinander, läßt sie an der Luft trocknen und prüft sie auf „Bluten", d. h. Abfärben des gefärbten Stoffes auf die ungefärbten, und Farbton-„Nüancen"-Änderung.

Man hat bei dieser Prüfung darauf zu achten, daß nicht etwa der Farbstoff merklich sauer oder alkalisch ist, die Prüfungsflüssigkeit beeinflußt und zu unzuverlässigen Resultaten führt. Das Echtheitskomitee bemüht sich, die Prüfung unabhängig von dem p_H-Wert des zu prüfenden Materials zu machen, und hat für die Praxis empfohlen, das Material, wenn nötig, innerhalb gewisser Grenzen auf den für die Prüfung notwendigen p_H-Wert zu bringen. Deutschland und Amerika bedienen sich weit einfacherer Methoden: bei der deutschen Methode wird das gefärbte Material einfach mit anderen weißen Geweben zusammengerollt und $^1/_2$ Stunde lang bei 45° C. in eine Lösung eingetaucht, welche Kochsalz und Ammoniak enthält, ausgerungen, die Flüssigkeit mit Essigsäure schwach angesäuert und dann ebenso behandelt wie bei der alkalischen Lösung. Auch die Amerikaner behandeln gefärbte und

weiße Stoffe zusammen alkalisch und sauer, sie benutzen aber für die alkalische Lösung außer Kochsalz Dinatriumphosphat, geben Ammoniumcarbonat zu und machen dann mit Milchsäure sauer, so daß die Lösungen einen p_H-Wert von 8,7, bezw. 4,5 haben. — Zur Waschfestigkeitsprüfung bemüht sich das Echtheitskomitee, die Methoden der üblichen Waschpraxis anzugleichen und stellt vier Prüfungsformen von steigender Schärfe auf. Das Gewicht der Reinigungsflüssigkeit soll jedesmal das 50fache von dem des gefärbten Materials sein.

Prüfung I. ½stündiges Waschen bei 40° C mit 1½%iger Lösung von Seife (Lux oder Fleckenseife),

Prüfung II. 1½stündiges Waschen bei 60° C mit 0,5%iger Lösung von Seife (Lux oder Fleckenseife),

Prüfung III. ¾stündiges Waschen bei 85° C mit 0,5%iger Lösung von Seife, 0,2% Soda und Monelmetall-Kugeln,

Prüfung IV. 4stündiges Waschen bei 85° C mit 0,5%iger Lösung von Seife, 0,2% Soda und Monelmetall-Kugeln.

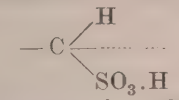
Die beiden letzteren Prüfungen werden in einem rotierenden Waschfaß, welches auf konstanter Temperatur gehalten werden kann, ausgeführt. Es ist ersichtlich, daß Prüfung I einer milden Hauswaschung, III und IV starken Wäschereikochungen und II einer mittleren Behandlung entspricht; auch da wird man die zu prüfenden Gewebe mit farblosen zusammenheften und wird dann „Bluten" und Farbverlust durch Vergleichen mit dem ursprünglichen Gewebe feststellen. Man hat Echtheitstabellen für Normalfarben aufgestellt, die für gebleichte Baumwolle-Limbricgewebe, frei von Oxycellulose, gelten:

Rotechtheit:		Normalfärbung
Prüfung I	schlecht	1,9% Chlorazol-Echtrot FS (I.C.I.)
I	gut	2,0% Chorazol-Echtscharlach 4 BS (I.C.I.)
II	schlecht	
II	gut	5 *g/l* Brenthol OT (I.C.I.) und
III	schlecht	10 *g/l* Echt-Orangesalz (I.G.)
III	gut und	2,5 *g/l* Brenthol PA (I.C.I.) und
IV	schlecht	4,5 *g/l* Echtrot RL Salz (I.G.)
IV	gut	1,25 *g/l* Brenthol BN (I.C.I.) und 1,5 *g/l* Brenthamin Echtrot KB Base (I.C.I.)
Blauechtheit:		
Prüfung 0		2,5% Chlorazol-Blau BS (I.C.I.)
I		2,5% Chlorazol-Stahlblau 6 BS (I.C.I.)
II		2,5% Chlorazol-Stahlblau 6 BS (I.C.I.) nach der Behandlung mit Kupfer und Chrom
III		12,0% Indigo LL 2 R-Paste (I.C.I.)
IV		12,0% Caledon-Dunkelblau GS-Paste (I.C.I.)

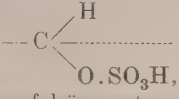
Die Prüfungen hat das Echtheitskomitee vor allem auf gefärbte Baumwollmaterialien gerichtet, stellt aber fest, daß die Bedingungen leicht auf andere gefärbte Materialien, Wolle, Seide usw. übertragen werden können. Die Arbeiten gelten als noch nicht abgeschlossen.

Die analytische Bestimmung von „echten" hochmole-

kularen Sulfonsäuren in Textil- und Gerbereihilfsmitteln bespricht K. Lindner[1]). Die „echten" Sulfonsäuren, deren Sulfogruppe am Kohlenstoffatom liegt:



sind häufig mit Schwefelsäureestern, deren Sulfogruppe mit dem Kohlenstoffatom durch eine Sauerstoffbrücke verbunden ist:



mit Seifen, Fettalkohol-Schwefelsäureestern, Lösungsmitteln und anorganischen Salzen gemischt im Handel. Da die „echten" Sulfonsäuren nun gewisse vorteilhafte — auch nachteilige — Eigenschaften für die Technik der Textil- und Gerbereiindustrie haben, so ist eine Feststellung des Gehaltes einer solchen Mischung an „echter" Sulfonsäure von Wichtigkeit: es handelt sich hauptsächlich um 1. aliphatische oder hydroaromatische Kohlenwasserstoffsulfonsäuren, 2. Fettsäuresulfonsäuren, 3. Fettalkoholsulfonsäuren und 4. alkylierte aromatische Sulfonsäuren.

Bestimmung der Sulfonsäuren. Die analytische Trennung von den Seifen, Schwefelsäureestern, Lösungsmitteln und Salzen ist bei allen vier Sulfonsäuretypen die gleiche. Sie geschieht folgendermaßen:

I. Liegt technisch reine Sulfonsäure oder ihre wäßrige Lösung vor, so wird zur Trockne gebracht und schließlich über Phosphorpentoxyd und Natronkalk im Vakuumexsiccator bis zum konstanten Gewicht getrocknet, wobei ein geringer Gehalt an freier Schwefelsäure mitbestimmt wird.

II. Ist die Sulfonsäure als Salz vorhanden, so wird das vielleicht von etwas freier Schwefelsäure saure Präparat in destilliertem Wasser gelöst; die Lösung wird mit Natronlauge neutralisiert, mit verdünnter Salzsäure tropfenweise angesäuert (Kongorot) und auf dem Wasserbad eingedampft, um die Salzsäure zu verjagen, 3—5mal mit 96%igem Alkohol digeriert, bis die vorhandenen anorganischen Salze völlig farblos sind. Die filtrierten alkoholischen Auszüge verdampft man auf dem Wasserbad, entfernt die letzten Salzreste durch Digerieren mit heißem absoluten Alkohol und filtriert nach dem Erkalten in einen gewogenen Porzellantiegel, dampft bei 85° C ein, trocknet vor, trocknet dann zum konstanten Gewicht über Phosphorpentoxyd und Natronkalk und wägt. Enthielt die Untersuchungssubstanz Alkalisalze flüchtiger oder schwacher Säuren, so kann das Resultat leicht zu hoch ausfallen; zur Korrektur verascht man die abgeschiedene Sulfonsäure, verwandelt die Asche durch Abrauchen mittels einiger Tropfen Schwefelsäure in das Sulfat, prüft die Art des Alkalis, berechnet je nach Ausfall auf Na oder K um und zieht den Wert von der gefundenen Sulfonsäuremenge ab.

III. Sind außer der Sulfonsäure oder dem Sulfonat noch flüchtige Lösungsmittel vorhanden, so säuert man mit Salzsäure an und destilliert im Wasserdampfstrom das Lösungsmittel ab, neutralisiert wieder, macht sauer (Kongorot) und verfährt wie bei II.

[1]) Chem. Ztg. 59, 388 (1935).

IV. Sind noch Seifen oder Schwefelsäureester von Fetten (Rotöle) neben nur wenig Sulfonsäure vorhanden so hat man eine größere Menge, 5—20 *g*, Untersuchungssubstanz anzuwenden. Seifenhaltiges Material wird in Wasser gelöst, im Scheidetrichter mit verdünnter Salzsäure zersetzt und das Fett mit Äther ausgeschüttelt; die saure wäßrige Lösung wird nochmals mit Äther extrahiert. Fettsäureesterhaltiges Material löst man in 25 *ccm* Wasser und kocht nach Zusatz von 50 *ccm* Salzsäure (D 1,19) im Schliffkolben am Rückflußkühler 1 Stunde bis zur klaren Abscheidung des Fettes, destilliert im Wasserdampfstrom etwaige flüchtige Lösungsmittel ab, führt den Kolbeninhalt in einen Scheidetrichter über, schüttelt das Fett mit Äther aus und auch 2mal die klare saure wässrige Lösung. Die vereinigten Ätherextrakte werden mit Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen (Methylorange), wobei die teilweise in Äther lösliche Sulfonsäure erfaßt wird; im Ätherauszug bestimmt man die Fette. Man vereinigt die wäßrigen Lösungen, erwärmt sie, um den Äther zu verjagen, neutralisiert, säuert mit wenig Salzsäure schwach an (Kongorot), dampft ein und verfährt weiter wie bei II. — Bei technischen Präparaten genügt meist diese Methode.

V. Liegt ein Gemisch von Sulfonsäuren und Fettalkoholsulfonaten vor, so lassen sich die Äthermischungen dieser Substanzen schwer trennen. Man löst deshalb das Material in 25 *ccm* Wasser, setzt 50 *ccm* konz. Salzsäure (D 1,19) zu, kocht im Schliffkolben am Rückflußkühler 1 Stunde, bis der Fettalkohol völlig in Freiheit gesetzt ist. Man führt den Kolbeninhalt mit Wasser und Petroläther quantitativ in einen Scheidetrichter über und extrahiert 2—3mal mit Petroläther, wäscht die vereinigten Petrolätherauszüge mit Wasser oder, wenn die Schichten sich nicht gut trennen, mit gesättigter Kochsalzlösung so lange aus, bis neutrale Reaktion (Methylorange) eintritt. Die nötigenfalls etwas eingeengten Petrolätherauszüge zieht man 3—5mal mit je 50 *ccm* eines mit einigen Tropfen Natronlauge gegen Phenolphthalein schwach alkalisch gemachten Äthanols von 70 Vol.-% 30 Minuten lang im Schliffkolben am Rückflußkühler auf siedendem Wasserbad aus, bis das alkoholische Extrakt ungefärbt erscheint, vereinigt die alkoholischen Auszüge mit der sauren Lösung der Fettalkoholsulfonat-Aufspaltung und den Waschwässern der Petrolätherauszüge, verjagt die Petrolätherreste durch Eindampfen, neutralisiert, macht mit etwa Salzsäure wieder schwach sauer (Kongorot), dampft ein und bestimmt die Sulfonsäure wie bei II. — Zur Identifizierung der einzelnen Sulfonsäuregruppen hat man neben der Elementaranalyse (Verbrennung mit Bleichromat oder Bleisuperoxyd) eine quantitative Schwefelbestimmung nach A. v. Asboth[1]) oder nach Liebig, und die maßanalytische Bestimmung der sauren Gruppen auszuführen und durch Acetylierung die Anzahl der freien oder durch die Säurespaltung freigewordenen Oxygruppen zu ermitteln. Die dibutylierte Naphthalinsulfosäure hat eigentümlichen, gewürzartigen Geruch, charakteristisches Netzvermögen und ist in verdünnten Säuren leicht löslich. **K. Fresenius.**

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **51**, 508 (1912).

Zur Frage des quantitativen spektralanalytischen Nachweises von Blei in Blut.

Ein kritischer Bericht auf Grund neuer Versuche.

Von

Kurt Cruse und **Hans Schubert.**

Aus dem Hygienischen Institut der Universität Rostock.

[Eingegangen am 25. Februar 1936.]

Der mikrochemische Bleinachweis in Organen und organischen Flüssigkeiten hat durch die Einbeziehung gewerblicher Bleischäden in die Versicherungsgesetze eine Fülle wissenschaftlicher Arbeiten entstehen lassen, welche die quantitative Bleibestimmung im Harn, im Kot, im Blut und in Organen zum Ziele haben. Die Entwickelung der letzten Jahre läßt dabei besonders die steigende Bedeutung erkennen, die der Bleibestimmung im Blut beigemessen werden muß. Man hat erkannt, daß die in den Ausscheidungen enthaltene Bleimenge auch bei konstanter Zufuhr zu sehr schwankt, um als Indikator für die im Körper wirksame Bleimenge verwendet werden zu können. Da im täglichen Leben sämtliche für die Bleiausscheidung maßgeblichen Faktoren, insbesondere die Bleizufuhr, von vorne herein als variabel gelten müssen, kann die einmalige Feststellung der ausgeschiedenen Bleimenge um so weniger eine Beurteilungsgrundlage für die Schwere der Vergiftung, zumal in den Grenzfällen, darstellen. Die Richtigkeit dieser Anschauung läßt sich letzten Endes schon daraus erkennen, daß die von den verschiedenen Autoren angegebenen Normwerte der Bleiausscheidung Gesunder nicht unerheblich differieren. Dazu kommt, daß die neueren Vorstellungen über den Ablauf der Bleivergiftung die Frage nach der Menge des jeweils im Kreislauf befindlichen Bleis in den Vordergrund stellen. Hierbei hat sich jeder biologische Indikator, wie z. B. die Zahl der basophil getüpfelten roten Blutkörperchen, als unzuverlässig erwiesen. In diesem Zusammenhang sei auf die eingehenden Arbeiten unter (1)[1]) bis (16) hingewiesen.

Die quantitative Bestimmung des Bleis speziell im Blut gestaltet sich jedoch außerordentlich schwierig. Mit Recht hebt noch im Jahre 1934 B. Behrens (17), der die Bedeutung des Bleinachweises im Blut klar erkannt hatte, besonders hervor, daß „die Basierung (der Gutachten)

[1]) Die Zitate befinden sich am Schluß der Abhandlung S. 252/256.

auf den Bleigehalt des Blutes erst der Sammlung von Erfahrungen und Ausarbeitung zuverlässiger Methoden bedarf, da die Bleibestimmung von Mengen, die wie hier immer unter 1 *mg* liegen, große Schwierigkeiten bietet".

Die Ausarbeitung einer solchen Methode war das Ziel unserer Arbeit. Es kam der geringen Bleimenge wegen nur ein äußerst empfindliches Verfahren in Frage, das gleichzeitig eine weitgehende Objektivität gewährleisten sollte. Wir entschieden uns daher zur Bestimmung des Bleis auf spektralanalytischem Wege.

Zunächst sei die Frage erörtert, inwiefern die Ausarbeitung einer neuen Methodik überhaupt gerechtfertigt ist. Ältere Bleibestimmungsmethoden [vergl. dazu (18) bis (22)] basieren noch auf der Fällung des Bleis als Sulfat. Dies Verfahren wird jedoch heute durchweg abgelehnt, da es — von der verhältnismäßig großen Löslichkeit des Bleisulfates ganz abgesehen — gravimetrisch ausgewertet werden muß. (23). Die Bleibestimmung als Sulfid nach Winkler wird zum Teil noch heute angewandt [(vergl. (24) bis (27)]. Große Bedeutung kommt der Bleibestimmung als Chromat durch jodometrische Titration zu. [Vergl. (4), (6), (28) bis (31)]. Dazu gesellen sich neuerdings in steigendem Maße Arbeiten, die auf dem Bleinachweis nach Hellmut Fischer (32) mit Diphenylthiocarbazon beruhen (25), (26) und (33) bis (37). Erwähnt seien weiter jene Arbeiten, welche die Bleibestimmung durch elektrolytische Bleiabscheidung als Bleidioxyd durchführen [vergl. (38) bis (45)], von denen das Verfahren von P. Schmidt (1) von hervorragendster Bedeutung sein dürfte. Ferner sind neben den Arbeiten von B. Behrens (46) und W. Messerschmidt (47), welche die radioaktive Methode anwenden, noch jene zu nennen, die in jüngster Zeit auf die Möglichkeiten der Bleibestimmung mittels organischer Fällungsmittel hinweisen. [Vergl. (48) bis (51)].

Die Anzahl und Verschiedenheit dieser Bleibestimmungsmethoden läßt zwar das Suchen nach neuen Methoden ungerechtfertigt erscheinen, ihre Fülle spricht jedoch deutlich für die mehr oder weniger große Unzuverlässigkeit und vor allem für die großen Schwierigkeiten, die der Bestimmung kleinster Bleimengen entgegen stehen. Besonders die bei allen rein chemischen Methoden stets notwendige Isolierung solcher kleiner Bleimengen macht den mikrochemischen Bleinachweis zu einer der schwierigsten toxikologischen Untersuchungen. So kann bei der Bleibestimmung als Chromat durch jodometrische Titration z B. nicht genug hervorgehoben werden, wie stark die Anwesenheit fremder Salze sich auf die Fällungsbedingungen auswirken kann, (31) und (52), wie aus dem gleichen Grunde bei der colorimetrischen Bestimmung des Bleis als Sulfid [vergl. dazu (4), (25), (27), (34) und (53) bis (56)] erhebliche Fehler entstehen können und welch große Bedeutung schließlich

bei der elektrolytischen Abscheidung des Bleis als Dioxyd der strengen Innehaltung der Säurekonzentration zukommt. Letzteres wird durch die Arbeiten von A. Necke und H. Müller (57) und von K. Seelkopf und H. Taeger (34) besonders erhellt. Ferner seien die großen Schwierigkeiten erwähnt, die eine Trennung des Bleis von Wismut bietet und die erst in jüngster Zeit durch die Methode von J. H. Hamence (58) eine erfolgversprechende Lösung fand. Nach Hamence gelingt die Trennung auch bei Anwesenheit von Eisen durch Pyridin und Ammoniumrhodanid in schwach saurer Lösung.

Das jetzt vielfach angewandte Dithizonverfahren (32), welches die Isolierung von Blei in einfachster Weise gestattet, das jedoch auch nach unseren Erfahrungen die Trennung von Wismut nur unzulänglich durchführen läßt, bietet ebenfalls beim Nachweis des Bleis in organischem Material vielfache Schwierigkeiten. Es treten oft Gelbfärbungen der Reagenslösung auf — wie man vermutet durch beständige Nitrokörper, die bei der Zerstörung der organischen Substanz entstehen sollen. — welche die Colorimetrie sehr erschweren (25), (26); auch soll die Beständigkeit der Farblösungen nicht immer zufriedenstellend sein (59).

Nachdem im Jahre 1924 F. Löwe (60) auf die Möglichkeiten und Aussichten hingewiesen hatte, die sich der Spektralanalyse eröffnen, haben P. Schmidt und Mitarbeiter (61) sie als erste auch auf den Bleinachweis im organischen Material, zunächst qualitativ, angewandt. Dabei ließ sich Schmidt wohl weniger von dem Gedanken der Ausarbeitung einer neuen Methodik leiten, als durch das Bestreben, mittels eines Spektrogramms die Analysenergebnisse seiner eigenen Methodik dokumentarisch festzulegen und zu sichern. Der Vorteil, den die Spektralanalyse hierin rein chemischen Methoden gegenüber aufweist, ist eindeutig. Hinzu treten zwei weitere wichtige Faktoren: Die große Empfindlichkeit des Spektrographen — die auch Analysen mit geringen Materialmengen gestattet — und die Möglichkeit einer Bleibestimmung neben anderen Schwermetallen, d. h. also ohne vorherige Isolierung des Bleis, wodurch gleichzeitig eine Zeitersparnis erreicht wird. Geringe Blutmenge, kurze Dauer der Analyse und ein weitgehend objektiver Analysenbeleg sind aber Grundforderungen, die an die Bleibestimmung im Blut gestellt werden müssen. Sie dürften bisher in keiner Methodik in ausreichendem Maße vereinigt sein. Das Bestreben, sie zu erfüllen, spiegelt sich in der großen Anzahl der entwickelten Bleibestimmungsmethoden wieder und läßt unseres Erachtens besonders spektralanalytische Untersuchungen auf diesem Gebiet gerechtfertigt und geboten erscheinen.

Den großen Vorteilen, welche die Spektralanalyse bietet, stehen nicht minder große Schwierigkeiten in ihrer Durchführung entgegen. Sie finden ihre Erklärung in der Tatsache, daß die quantitative Spektrographie noch stark in den Anfängen der Entwicklung steckt. Dennoch hat es

in den letzten Jahren nicht an Versuchen gefehlt, sie dem Bleinachweis im Blut dienstbar zu machen. Während Timm (22) und P. Dutoit (62) den Nachweis noch qualitativ führen, liegen in den Arbeiten von I. B. Wexler und A. E. Sobel (63), sowie H. Blumberg und T. F. Mc Nair Scott (64) erste Versuche einer quantitativen Bleibestimmung im Blute vor. Wexler untersuchte den Bleigehalt des Blutserums durch Vergleichsaufnahmen mit Standardlösungen, die NaCl und abgestufte Mengen Bleichlorid enthielten. Er stützte sich bei der Auswertung auf den Natriumgehalt des Serums. Abgesehen davon, daß Blumberg und Scott (65) es wahrscheinlich machen konnten, daß die Gesamtmenge des Bleis im Blut in den Zellen, und zwar relativ fest gebunden vorliegen soll — daß also die Bestimmung des Bleigehaltes im Serum nur den geringsten Anteil des Blutbleigehaltes erfassen dürfte — widersprechen die Ergebnisse bezüglich der Empfindlichkeit der Methodik den Werten, die einer von uns in bisher unveröffentlichten Versuchen im Funken erhielt. Es wurde bei der Analyse von Lösungen organischer, zuvor veraschter Substanzen an Graphitelektroden im Funken nur eine Empfindlichkeit von 0,01% erreicht. Zur gleichen Zeit ausgeführte Versuche der Analyse von Aschen organischer Substanzen direkt ließen sich bis zu einer Empfindlichkeit von nur 0,03% Blei zuverlässig durchführen. Wexler wie Blumberg erreichten dagegen nach ihren Ergebnissen eine Empfindlichkeit von etwa 0,0001%. Wir können nur schwer glauben, daß die Anwendung des Bogens als Energiequelle die Empfindlichkeit des Bleinachweises um zwei Zehnerpotenzen zu erhöhen vermag. Nur die Bleilinie 2833 Å konnten wir in Übereinstimmung mit J. Cholak (66) für reine Bleisalzlösungen bis zu einem Bleigehalt von 0,0001% verfolgen. Die oben erwähnte Spektralanalyse von Lösungen — wie sie auch Wexler anwendet — wurde seiner Zeit wegen unzureichender Reproduzierbarkeit abgebrochen. Es sei hier besonders auf F. Gromann (67) verwiesen, der über die gleichen Erfahrungen berichtet.

Auf Grund dieser Ergebnisse — der geringen Empfindlichkeit und der schlechten Reproduzierbarkeit wegen — hatten wir uns von der direkten Analyse der Asche organischen Materials — sei es in festem oder gelöstem Zustand — abgewandt und die im folgenden beschriebene Methodik in Angriff genommen.

Zunächst ließ uns die unzureichende Empfindlichkeit der ersten Versuche eine geeignete Voranalyse notwendig erscheinen. Hierfür hat sich auch bei uns nach zahlreichen Versuchen die von Schmidt und seinen Mitarbeitern ausgearbeitete Methodik (1) bis zur Sulfidfällung einschließlich als bestgeeignet und zuverlässig bewährt. Auf eine weitere Trennung des Bleis von den begleitenden Schwermetallen konnten wir dann verzichten, wenn das Blei unbeschadet der Begleitmetalle in eine metallische Legierung übergeführt werden konnte. Die Spektralanalyse

ist für Blei wie für jedes andere Metall spezifisch. Um darüber hinaus mit einer möglichst geringen Blutmenge[1]) eine exakte quantitative Bestimmung durchführen zu können, haben wir eine weitere Konzentrierung des Bleis in der Analysensubstanz besonders erstrebt. Mit der Konzentrierung mußte versucht werden, gleichzeitig die Überführung des Sulfids in eine zur Spektrographie geeignete Form — in eine Legierung — zu verbinden. Dies gelang durch die elektrolytische Abscheidung des Bleis als Metall. Das Blei wurde elektrolytisch aus einer Ammoniumtartratlösung unter Zusatz von Glucose auf einer Zinnkathode niedergeschlagen. Diese Kathode lieferte dann beim Einschmelzen die Legierung.

Wir wählten Zinn als Legierungskomponente, vornehmlich, weil dadurch bezüglich der Spektralanalyse ausgiebige Vergleiche mit der Literatur möglich sind, da gerade über die quantitative Spektralanalyse von Zinn-Bleilegierungen zahlreiche Arbeiten vorliegen. [Siehe (68 bis (74)]. Der niedrige Schmelzpunkt, der verhältnismäßig hohe Siedepunkt und die geringe Härte des Zinns gewährleisteten ferner eine zuverlässige Verarbeitung der Legierung.

Beschreibung der Methodik.

A. Die Aufbereitung des Blutes bis zur Elektrolyse.

Wie schon erwähnt, haben wir hierfür ohne wesentliche Änderungen die Methode von Schmidt und seinen Mitarbeitern übernommen, die auch nach unseren Erfahrungen einwandfreie Ergebnisse liefert. Wir haben auch trotz der vielen Einwände, die der Veraschung des Materials entgegenstehen, die trockene Zerstörung des Blutes im elektrischen Muffelofen bei 500° C beibehalten. In Übereinstimmung mit den Erfahrungen oben Genannter haben sich bei uns hierfür Durax-Glasschalen besonders gut bewährt. Beim Veraschen von Blut unter Zusatz von Schwefelsäure werden die Schalen nicht — oder nach längerem Gebrauch nur geringfügig — angegriffen. Einen Bleiverlust durch Verdampfen halten wir ebenfalls für ausgeschlossen. Es sei hier auf B. Behrens (46) hingewiesen, der bei 2stündigem Glühen von reinem Bleisulfat bei 600° einen Verlust von nur 2% beobachtete. Auch dürften die Ergebnisse zahlreicher anderer Autoren [vergl. (1), (4), (18), (53), (63) und (75) bis (77)] für die Anwendbarkeit der trockenen Zerstörung sprechen.

Die zur Analyse benötigten Geräte und Reagenzien waren „bleisteril". Letztere wurden sämtlich nach Fischer mit Dithizon auf Bleifreiheit geprüft. Salpetersäure und Schwefelsäure (Präparate „Kahlbaum zur Analyse") wurden aus Jenaer Glasgeräten destilliert. Salzsäure und Ammoniak wurden aus ebenfalls analysenreinen Präparaten in doppelt destilliertes Wasser übergetrieben.

[1]) Wir haben bei schweren Vergiftungsfällen oft vor der Aufgabe gestanden, weniger als 10 *ccm* Blut auf Blei zu untersuchen.

B. Die Elektrolyse.

Über die elektrolytische, metallische Bleiabscheidung finden sich in der Literatur nur spärliche Angaben. Die ersten Untersuchungen hierüber unternahm A. Gusserow (78), der direkt aus der Organasche das Blei durch Elektrolyse metallisch niederschlug. Unsere ersten Untersuchungen erwiesen, daß dieser Weg nicht gangbar ist. Die Arbeiten, welche jener von Gusserow folgen — (79) bis (85) — liefern noch keine für eine Mikroelektrolyse von Blei geeigneten Genauigkeiten. Erst 1928 gelang E. Bayle und L. Amy (86), die unter Zusatz von salzsaurem Hydroxylamin elektrolysierten, die kathodische Abscheidung kleinster Bleimengen.

Wir haben in zahlreichen Vorversuchen die Versuchsbedingungen von Sand (83) einer genauen Nachprüfung unterzogen. Nach einigen Änderungen konnten wir feststellen, daß die Elektrolyse in einer Lösung von Ammoniumtartrat [180 *g* krystallisierte Weinsäure, 180 *ccm* Ammoniak (D 0,910) und 10 *ccm* Salpetersäure (D 1,4) im Liter] unter Zusatz von Glucose ausgezeichnete Ergebnisse liefert. Der p_H-Wert der Lösung muß zwischen 6,2 und 6,4 liegen. Versuche mit ammoniakalischer Lösung führten zu einer teilweisen anodischen Bleiabscheidung als Dioxyd, die jedoch bei obengenanntem p_H-Wert ausblieb. Das Blei wurde gleichmäßig und äußerst festhaftend auf einer fettfreien, blanken Zinnelektrode als feines graues Metall abgeschieden. Die Herstellung von „Ultrazinn", welches wir für die Anfertigung der Elektroden benötigten, ist in unserer früheren Veröffentlichung (74) ausführlich beschrieben. Die Elektroden hatten die Form eines schmalen dünnen Streifens und hatten je nach der zu erwartenden Bleimenge ein Gewicht von 0,1 bis 0,5 *g*.

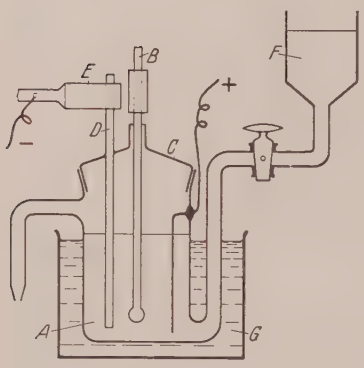


Abb. 21.

Die Versuchsapparatur zeigt die Abb. 21.

In dem Gefäß A, das 5 *ccm* Lösung faßt, befindet sich die zu analysierende Lösung. Der Rührer B sorgt für eine kräftige Bewegung des Elektrolyten. Der Deckel C verschließt das Elektrolysiergefäß staubdicht und verhindert ein allzu rasches Verdampfen der Lösung. Die Anode ist seitlich eingeschmolzen. Die Zinnkathode D, von der Kohleklemme E gehalten, reicht bis auf den Boden von A. Das Vorratsgefäß F ermöglicht ein Auswaschen nach beendeter Elektrolyse ohne Stromunterbrechung. Das ganze Gefäß A taucht in ein Wasserbad G.

Die Versuchsbedingungen waren folgende: Die Spannung betrug 2 Volt, die Stromstärke 6—7 Milliampère. Der Rührer machte etwa 600 Umdrehungen in der Minute, die Temperatur war konstant 70° C. Die Elektrolyse dauerte in der Regel 2 Stunden. Eine Menge von 0,1 *mg* Blei wurde unter diesen Bedingungen bereits in 1 Stunde niedergeschlagen.

Zunächst wurden Elektrolysen an reinen Bleilösungen mit bekannten Bleimengen (als Bleinitrat) durchgeführt. Die Bleistandardlösung war 0,1%ig und jodometrisch eingestellt. Sie wurde kurz vor Gebrauch entsprechend verdünnt. Mittels geeichter Pipetten wurde dann die erwünschte Bleimenge abgemessen und der Tartratlösung zugesetzt. Der Glucosezusatz betrug für jede Elektrolyse etwa 0,5 *g*. Diese Elektrolysen haben wir mit Bleimengen bis herab zu 0,01 *mg* sowohl gewichtsanalytisch auf der Mikrowaage als auch spektrographisch ausgewertet. Die Ergebnisse waren als durchaus zufriedenstellend zu bezeichnen. Wenn auch die gewichtsanalytischen Werte bei Bleimengen von nur 0,01 *mg* z. T. erhebliche Abweichungen aufwiesen — die auf den Gewichtsverlust der Zinnelektroden beim Einklemmen zurückgeführt werden müssen — erbrachten die aus dem Spektrogramm abgelesenen Werte den Beweis, daß die Abscheidung so gut wie quantitativ erfolgt. In der folgenden Tabelle seien die spektralanalytischen Ergebnisse wiedergegeben:

Elektrolysen reiner Bleilösungen.

Vorhandene Bleimenge *mg*	Theoretischer Gehalt %	Spektralanalyt. Gehalt %	Fehler %
0,10	0,13	0,12	— 8
	0,12	0,14	+17
	0,11	0,12	+ 9
	0,10	0,10	0
	0,10	0,12	+20
	0,09	0,11	+22
	0,09	0,09	0
	0,09	0,08	—11
0,050	0,08	0,07	—12
	0,07	0,07	0
	0,06	0,08	+33
	0,06	0,07	+17
	0,06	0,04	—33
	0,06	0,04	—33
	0,05	0,07	+40
	0,05	0,06	+20
	0,05	0,06	+20
	0,05	0,05	0
	0,045	0,045	0

Vorhandene Bleimenge *mg*	Theoretischer Gehalt %	Spektralanalyt. Gehalt %	Fehler %
0,030	0,05	0,03	—40
	0,04	0,05	+25
	0,03	0,04	+11
	0,03	0,03	0
	0,03	0,03	0
	0,03	0,03	0
	0,03	0,03	0
0,010	0,012	0,017	+42
	0,012	0,014	+17
	0,011	0,013	+19
	0,010	0,012	+20
	0,010	0,012	+20
	0,009	0,013	+44

Wie aus den berechneten Bleigehalten zu entnehmen ist, haben wir Zinnelektroden bis herab zum Gewicht von 0,1 *g* im Funken als Legierung untersucht. Bei so geringen Materialmengen ist natürlich die Mittelwertbildung aus mehreren Aufnahmen bei einer Belichtungszeit von 2 Minuten nicht möglich. Die Zinn-Blei-Elektroden reichen dann nur für eine Belichtung aus. Daß wir trotzdem die in der Tabelle aufgezeigten Werte erhalten konnten, stellt einen neuen Beweis für die gute Reproduzierbarkeit unserer Versuchsanordnung dar [vergl. (74)]. Die Fehlergrenze betrug $\pm$ 25% durchschnittlich, im Maximum etwas über 40%. Es sei aber besonders betont, daß diese Angaben noch den Fehler der Spektralanalyse in sich schließen, den wir auf $\pm$ 15% schätzen.

Abgesehen von diesem nicht unbeträchtlichen Fehler, mit dem schon die Analysen reiner Bleilösungen behaftet sind, reicht jedoch die Analysenmethodik für die praktische Durchführung von Blutanalysen mit 10 *ccm* Blut nicht aus. Nimmt man den Normalbleigehalt des Blutes nach Schmidt-Weyrauch (1) mit 0,01 *mg* in 100 *ccm* Blut an, so muß eine Methodik, die mit 10 *ccm* Blut arbeiten will, dementsprechend noch 1 γ Blei mit einem nicht allzu großen Fehler nachweisen können. Nun liegt eine solch geringe Menge Blei schon hart an der Grenze der quantitativen spektralanalytischen Nachweisbarkeit. Dies fällt für die Ausarbeitung einer Blutanalysenmethodik um so mehr ins Gewicht, als die Möglichkeit exakter Kontrollversuche in diesem Bereich sehr beschränkt ist. Die elektrolytische Abscheidung so geringer Bleimengen ließ sich wegen des

geringen Gewichts schon in reinen Bleilösungen naturgemäß gewichtsanalytisch nicht mehr prüfen. In Blut-Blei-Lösungen ist durch den bewußten Verzicht auf die Reinheit der elektrolytischen Abscheidungen eine gewichtsanalytische Prüfung auch bei größeren Bleimengen von vorne herein ausgeschlossen. Die colorimetrische Bestimmung nach Fischer mit Dithizon, die bei Anwesenheit von Zinn den Nachweis von $\pm 2\,\gamma$ Blei erlauben soll, erwies sich in diesem Fall als unzuverlässig. Die Bestimmung geringster Bleimengen neben der enormen Zinnmenge, die eine solche Elektrode gegenüber dem Blei darstellt, ließ sich nicht durchführen, obwohl die von Fischer angegebenen Vorsichtsmaßregeln streng innegehalten wurden. Somit mußte der Nachweis einer quantitativen Bleiabscheidung aus Blut-Blei-Lösungen, sowie aus reinen Bleilösungen mit Bleimengen unter 0,01 *mg* der Spektralanalyse allein überlassen werden; sie brachte den großen Nachteil mit sich, daß mit zwei Unbekannten zu rechnen war: mit dem Fehler der Elektrolyse und dem nur schätzbaren Fehler von $\pm 15\%$ bei der Spektralanalyse. Tatsächlich wiesen nun die Ergebnisse dieser Analysen nicht unerhebliche Unzulänglichkeiten auf, worauf auch schon die erhebliche Fehlerbreite der Methodik hindeutet. Es traten Schwierigkeiten auf, über die im letzten Abschnitt der Arbeit berichtet wird. Besonders nachteilig scheint sich nach unseren Beobachtungen hierbei auch der Einfluß noch anwesender Mineralsalze auszuwirken, der eine zuverlässige Deutung der Versuchsergebnisse wesentlich erschwerte.

Für die experimentelle Aufarbeitung der nach Seite 245 erhaltenen Sulfidniederschläge aus den Blutlösungen ist noch folgendes zu erwähnen: Sie wurden in Salpetersäure gelöst, die Salpetersäure wurde auf dem Wasserbad abgedampft und durch mehrmaliges Abdampfen mit Wasser vollständig vertrieben. Die Nitrate wurden mit der Elektrolyselösung aufgenommen und elektrolysiert. Die nun mit dem niedergeschlagenen Metall bedeckte Zinnelektrode wurde kräftig gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Wir haben hierbei keine Oxydationserscheinungen beobachten können.

C. Die Weiterverarbeitung der Zinnelektrode.

Das Einschmelzen der Elektroden erfolgte im Wasserstoffstrom und ist ebenso wie das Zubereiten der erschmolzenen Legierung zur Spektralanalyse in unserer bereits mehrfach erwähnten Arbeit ausführlich beschrieben (74). Die Legierungen haben wir im Funken spektrographiert und mit dem rotierenden logarithmischen Sektor photometriert. Die Auswertung der Linienlängen erfolgte visuell mit Hilfe eines Plattenmikroskopes. Durch Vergleich mit den Spektren von Standardlegierungen wurde der Bleigehalt ermittelt. Über den gesamten spektrographischen Teil ist in der erwähnten Arbeit (74) eingehend berichtet.

Wie wir bereits hervorgehoben haben, ließ sich auf Grund unserer Untersuchungen die beschriebene Methodik für Bleimengen unter 0,01 *mg* nicht sicherstellen. Dies veranlaßt uns abschließend zu einer kritischen Betrachtung unserer Versuche.

Die Zuverlässigkeit der Methodik des quantitativen Nachweises von kleinsten Bleimengen in weniger als 100 *ccm* Blut kann unseres Erachtens nur durch zahlreiche Kontrollversuche erwiesen werden, die aus äußeren Gründen unterbleiben mußten, auch in absehbarer Zeit von uns nicht ausgeführt werden können. Sie steht und fällt mit den Grenzen der Zuverlässigkeit der Spektralanalyse. Im Laufe unserer eingehenden Untersuchungen haben sich jedoch, wie wir schon andeuteten, nicht unerhebliche Unzulänglichkeiten und Schwierigkeiten gezeigt, die einer Lösung harren und deshalb hier mitgeteilt seien.

1. Die Beurteilung der gesamten Ergebnisse beruht letzten Endes auf der Messung von Schwärzungen. Sie erfolgte mittelbar durch die Anwendung des rotierenden logarithmischen Sektors, der die Schwärzung aus der Länge einer Linie ermitteln läßt. Im allgemeinen sind die Ablesungen mit einem Fehler von $\pm 0{,}1$ *mm* reproduzierbar. Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß dieses Verfahren subjektiv ist und infolgedessen stets Einflüssen unterliegt, die auf den Beobachter zurückzuführen sind. Dabei hängt die Ablesung nicht allein von der individuellen Empfindlichkeit des Beobachters ab, sondern auch von den unter Umständen schnell wechselnden Zuständen des Beobachters, wie z. B. Ermüdung, Blendung, ja sogar von dem Wissen des Beobachters um das erstrebte Ergebnis. Die Art der Auswertung, sei es mit dem Plattenmikroskop, sei es durch Projektion, spielt hierbei nach unseren Erfahrungen nur eine untergeordnete Rolle.

Die individuellen Verschiedenheiten der Beobachter würden das Resultat allerdings nicht sehr beeinflussen, da sich solche Beobachtungsfehler gleichermaßen auf das ganze Spektrum auswirken müssen. Das eingeschlagene Auswertungsverfahren — der auf Längendifferenzen begründete Vergleich mit Standardlegierungen — läßt aber eine konstante Differenz mühelos eliminieren.

Die Genauigkeitsschwankungen bei den Ablesungen eines Beobachters lassen sich ebenfalls bis zu einem gewissen Grad durch wiederholte Ablesungen ausschalten. Man könnte es durch eine Mittelwertsbildung erreichen. Man hat jedoch keinen sicheren Anhaltspunkt, den mittleren Fehler der Ablesungen etwa als den mittleren Fehler des spektrographischen Auswertungsverfahrens aufzufassen.

2. Die Unsicherheit der Ablesungen ist weiterhin oft durch die photographische Platte selbst bedingt. Durch Unterbrechung des Untergrundes oder durch lokale Körnelung wird nicht selten eine Verkürzung oder Verlängerung einer Linie vorgetäuscht, die gelegentlich Ableseschwankungen

von 1,5 *mm*, das sind 25% der Gesamtlinienlänge, bewirken. Dabei lassen sich oft auch die Zwischenwerte nicht als unmöglich ausschließen, so daß man statt mit einer mit vier oder gar fünf Möglichkeiten zu rechnen hat.

Darüber hinaus ist es unseres Erachtens nicht ausgeschlossen, daß beträchtliche Ablesefehler durch die wechselnde Schichtdicke der Plattenemulsion entstehen. Nach W. H. E. Bandermann (87) können „die Schichtdickenänderungen nach Größe und Richtung ziemlich sprunghaft und unregelmäßig verlaufen". Nach seinen Untersuchungen sind Fehler bis zu 50% möglich. Wir lassen es dahingestellt sein, ob etwa hierin ein Zusammenhang mit unseren Beobachtungen besteht.

3. Die Anfechtbarkeit unserer Ablesungen ist wohl das schwerste prinzipielle Bedenken gegen die Zuverlässigkeit unserer Methodik. Hier an Stelle der subjektiven Messung von Linienlängen ein objektives Verfahren der Schwärzungsmessung unter Verwendung der Photozelle einzuschalten, würde wohl schon genügen, um den mittleren Fehler der Methodik einerseits herabzudrücken, andererseits aber auch, um ihn zahlenmäßig festzulegen. Außerdem würden wir bei einer Wiederholung unserer Versuche auch die elektrische Funkenerzeugung verändern und vom kondensierten Funken zum Abreißbogen übergehen, wodurch eine Steigerung der Empfindlichkeit und auch eine weitere Erhöhung der Funkenkonstanz erreicht werden könnte. Letzteres könnte teilweise schon durch die Anwendung eines rotierenden Quecksilber-Unterbrechers an Stelle eines Simon-Unterbrechers erzielt werden. Unter diesen Voraussetzungen würden die Ergebnisse unserer Arbeit den Charakter guter Wahrscheinlichkeitswerte verlieren und an ihre Stelle gesicherte, unumstößliche Ergebnisse treten können. Erst dann könnte auch die Elektrolyse geringster Bleimengen, wie wir sie durchführten, vollkommen sichergestellt werden. Hierzu sind weiterhin nach unseren Erfahrungen genauere Untersuchungen über den Einfluß von Salzen auf die elektrolytische Abscheidung wünschenswert.

4. Vor Anwendung dieser Ergebnisse auf die praktische Durchführung der Spektralanalyse von Zinn-Blei-Legierungen muß schließlich eine Erklärung für die in unserer früheren Arbeit (74) beobachtete Erscheinung der Verschiebung der relativen Intensitäten innerhalb eines Spektrums gefordert werden. Die Ausführungen von G. Scheibe (88) und jene im Berl-Lunge (89) lassen es wohl zu, die Verschiebungen strukturellen Faktoren der Legierung zuzuschreiben. Eigene Versuche an Hand vieler nach variablem Schema erschmolzener Legierungen zeigten deutliche Verschiedenheiten der Spektrogramme, die sich jedoch bis heute einer Deutung entzogen. So lange hier keine Klärung erzielt ist, lassen wir daher nach wie vor die Frage offen, ob im Gegensatz zu Gerlach (68) und neuerdings auch zu A. Wendt und H. Heun (90)

die Zusammensetzung von Legierungen nicht doch etwa einen Einfluß auf das Spektrogramm einer der Legierungskomponenten hat.

Unter diesen Verhältnissen können wir unsere Analysenergebnisse nur als Annäherungswerte oder Wahrscheinlichkeitswerte gelten lassen. Wir erhielten bei Beträgen unter 20 γ Blei durchschnittlich $\pm 40\%$, bei größeren Bleigehalten (20 γ bis 50 γ Blei) etwa ± 15—20% Fehler, ein Fehler, der sich unseres Erachtens auf dem angedeuteten Weg noch bedeutend verringern lassen dürfte.

Zusammenfassung.

An Hand neuer Versuche wird unter Berücksichtigung der vorliegenden Literatur die Anwendung der quantitativen Spektralanalyse auf die Bestimmung von Blei in Blut diskutiert.

Es wird eine Methode beschrieben, welche die quantitative spektralanalytische Bestimmung eines Blutbleigehaltes bis zu 0,1 *mg* in 100 *ccm* Blut gestattet.

Zur Verbindung der chemischen Voranalyse mit der Spektralanalyse wird die elektrolytische kathodische Bleifällung als Metall angewandt.

Die Fehlerquellen der Spektralanalyse, sowie der Elektrolyse, verhindern vorläufig eine Steigerung der Empfindlichkeit und werden einer eingehenden kritischen Betrachtung unterzogen.

Wir sind der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und dem Reichsinnenministerium, welche die vorliegenden Untersuchungen ermöglichten, zu besonderem Dank verpflichtet. Aufrichtiger Dank gilt Herrn Prof. Dr. Th. v. Wasielewski, Rostock, der uns ihre Ausführung übertrug und sie in zuvorkommender Weise förderte. Einen großen Teil der experimentellen Arbeiten führte Herr Dr. H. Starck, Rostock, unter der Instituts-Leitung von Herrn Prof. Dr. Kollath, Rostock, aus, wofür wir auch an dieser Stelle herzlichst danken möchten.

Aachen-Rostock, im Februar 1936.

Literatur.

1. P. Schmidt und F. Weyrauch, Über die Diagnostik der Bleivergiftung im Lichte moderner Forschung (1933).

2. F. Weyrauch und St. Litzner, Arch. f. Gewerbepath. u. Gewerbehyg. **3**, 15 (1932); vergl. hierzu auch diese Ztschrft. **97**, 150 (1934).

3. F. Weyrauch und H. Müller, Das sogenannte normale Blei im menschlichen Körper, Ztschrft. f. Hygiene, Infekt.-Krankh. **115**, 216 (1933).

4. J. C. Aub, L. T. Fairhall, A. S. Minot und P. Reznikoff, Lead Poisoning (1926).

5. J. C. Aub, Das biochemische Verhalten des Bleis im Körper, Journ. Americ. Med. Ass. **104**, 87 (1935).

6. R. A. Kehoe, E. Graham, F. Thamann und L. Sanders, The excretion of lead by normal persons, Journ. Americ. Med. Ass. **87**, 2081 (1926).

7. R. A. Kehoe und F. Thamann, The excretion of lead, Journ. Americ. Med. Ass. **92**, 1418 (1929).

8. R. A. Kehoe, F. Thamann und J. Cholak, Die normale Absorption und Ausscheidung von Blei, Journ. Ind. Hyg. **15**, 257 (1933).

9. R. A. Kehoe, F. Thamann und J. Cholak, Bleiabsorption und Ausscheidung im modernen amerikanischen Leben, Journ. Ind. Hyg. **15**, 273 (1933).

10. R. A. Kehoe, F. Thamann und J. Cholak, Die Quellen der normalen Bleiaufnahme, Journ. Ind. Hyg. **15**, 290 (1933).

11. R. A. Kehoe, F. Thamann und J. Cholak, Bleiaufnahme und Ausscheidung von Kindern, Journ. Ind. Hyg. **15**, 301 (1933).

12. R. A. Kehoe u. a., Normale Aufnahme und Ausscheidung von Blei, Journ. Americ. Med. Ass. **104**, 90 (1935).

13. Legge-Goadby, Bleivergiftung und Bleiaufnahme. Schriften a. d. Gesamt-Geb. d. Hygiene, N. F., H. 7. 1. Teil (1921).

14. J. J. Bloomfield und H. S. Isbell, Bleistaub und -Dämpfe in der Luft, in Straßen, Automobilreparaturwerkstätten und industriellen Unternehmungen, Journ. Ind. Hyg. **15**, 144 (1933).

15. G. R. Lynch, R. H. Slatter und T. G. Osler, Die Bestimmung von Bleispuren in biologischen Stoffen, Analyst **59**, 787 (1934).

16. A. J. Lanza, Die Verbreitung der Bleivergiftung, Journ. Americ. Med. Ass. **104**, 85 (1935).

17. B. Behrens, Berliner med. Ges. v. 21. 2. 34. — Münch. Med. Wochenschrft. **81**, 418 (1934).

18. Heubel, Pathogenese und Symptome der Bleivergiftung (1871).

19. E. Harnack, Über Bleiresorption in Beziehung zur Galle und akute Bleivergiftung, Deutsch. Med. Wochenschrft. **23**, 8 (1897).

20. E. Erlenmeyer, Blei- und Eisenbilanz bei experimenteller chronischer Bleivergiftung. Dissertation, Bonn 1911.

21. E. Erlenmeyer, Biochem. Ztschrft. **56**, 330 (1913); vergl. diese Ztschrft. **53**, 634 (1914).

22. Timm, Spektrographischer Nachweis von Bleivergiftung, Ztschrft. f. d. ges. gerichtl. Med. **11**, 185 (1927).

23. L. T. Fairhall, Journ. Ind. Hyg. **4**, 9 (1922); vergl. diese Ztschrft. **71**, 270 (1927).

24. A. G. Francis, C. O. Harvey und J. L. Buchan, Bestimmung kleiner Mengen Blei im Urin und biologischen Materialien, Analyst **54**, 725 (1929).

25. N. L. Allport und G. H. Skrimshire, Analyst **57**, 440 (1933); vergl. diese Ztschrft. **101**, 383 (1935).

26. G. R. Lynch, a. a. O.

27. J. F. Reith und J. de Beus, Chem. Weekbl. **32**, 205 (1935); diese Ztschrft. **103**, 13 (1935).

28. Ph. O. Süßmann, Studien über die Resorption von Blei, Arch. f. Hygiene **90**, 197 (1922).

29. F. Fretwurst und A. Hertz, Quantitative Bestimmung von Blei in Stuhl und Urin, Arch. f. Hygiene **104**, 215 (1930).

30. R. U. Harwood und D. Brophy, Der mikrochemische Nachweis von Blei, Journ. Ind. Hyg. **16**, 25 (1934).

31. A. W. Middleton, Die Wirkung von Salzen auf die Bestimmung von Bleispuren nach der Chromatmethode, Journ. Ind. Hyg. **17**, 7 (1935).

32. Hellmut Fischer und Grete Leopoldi, Wissensch. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern **12**, 1 (1933); Angew. Chem. **47**, 90 (1934); vergl. diese Ztschrft. **96**, 128 (1934); **100**, 129 (1935).

33. J. R. Roß und C. C. Lucas, Eine neue Bestimmungsmethode geringster Bleimengen in biologischem Material, Canad. Med. Ass. Journ. **29**, 649 (1933).

34. K. Seelkopf und H. Taeger, Quantitative Bestimmung kleiner Bleimengen, Ztschrft. f. d. ges. exp. Med. **94**, 539 (1933). Angew. Chem. **48**, 602 (1935).

35. M. Kasahara und T. Kasahara, Nachweis von Blei im Liquor mit Dithizon, Klin. Wochenschrft. **13**, 1857 (1934).

36. P. Berg und S. Schmechel, Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **70**, 52 (1935); vergl. diese Ztschrft. **105**, 150 (1936).

37. E. S. Wilkins, C. E. Willoughby, E. O. Kraemer und F. L. Smith, Bestimmung kleinster Bleimengen in biologischen Stoffen, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 33 (1935).

38. A. Fischer und R. J. Boddaert, Die elektrolytische Abscheidung von Blei, Ztschrft. f. Elektrochem. **10**, 945 (1904).

39. G. Meillère, Le saturnisme (1903).

40. H. J. S. Sand, Journ. of Chem. Soc. (London) **91**, 373 (1907). Chem. News **100**, 269 (1909); vergl. diese Ztschrft. **50**, 759 (1911).

41. W. Denis und A. S. Minot, Eine Bestimmungsmethode kleinster Bleimengen in Urin, Fäces und Gewebe, Journ. of Biol. Chem. **38**, 449 (1919).

42. A. S. Minot, Journ. of Biol. Chem. **55**, 1 (1923).

43. F. Schütz und H. Bernhardt, Ztschrft. f. Hygiene **104**, 441 (1925); vergl. diese Ztschrft. **67**, 126 (1925/26).

44. S. Wehrli, Helv. Chimica Acta **18**, 546 (1935); vergl. diese Ztschrft. **105**, 126 (1936).

45. M. Randall und M. N. Sarquis, Mikrobestimmung von Blei, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 2 (1935).

46. B. Behrens, Untersuchungen über Aufnahme, Ausscheidung und Verteilung kleinster Bleimengen, Arch. f. exp. Path. u. Pharm. **109**, 332 (1925).

47. W. Messerschmidt und G. Tartler, Angew. Chem. **48**, 261 (1935); vergl. diese Ztschrft. **105**, 125 (1936).

48. C. Frangopol, Beitrag zum Nachweis von Metall-Ionen auf mikrochemischem Wege mittels Pikrinsäure, Bullet. Chim. Pura Apl. Soc. Română Stiinte **37**, 259 (1934).

49. R. Berg und W. Roebling, Empfindlicher Nachweis von Metallen mit Thioanilid, Angew. Chem. **48**, 430 (1935).

50. H. Funk und F. Römer, diese Ztschrft. **101**, 85 (1935).

51. M. Ishibashi und H. Kishi, Eine gravimetrische Methode zur Bestimmung von Blei als Blei-Salicylaldoxim, Bull. Chem. Soc. of Japan **10**, 362 (1935).

52. K. Höll, diese Ztschrft. **102**, 4 (1935).

53. W. Tannahill, Bleibestimmung im Urin, Med. Journ. Austr. **16**, 194 (1929).

54. K. H. Mertens, vergl. diese Ztschrft. **34**, 453 (1895).

55. F. L. Teed, Analyst **17**, 142 (1892); vergl. diese Ztschrft. **42**, 647 (1903).

56. C. A. Hill, Chem. and Drug. **77**, 388 (1905).

57. A. Necke und H. Müller, Ztschrft. f. d. ges. exp. Med. **94**, 1 (1934); Angew. Chem. **48**, 259 (1935); vergl. diese Ztschrft. **105**, 125 (1936).

58. J. H. Hamence, Analyst **58**, 461 (1934); vergl. diese Ztschrft. **100**, 125 (1935).

59. J. S. Wassermann und I. B. Ssuprunowitsch, Anwendung von Dithizon bei der quantitativen Metallanalyse, Ukrain. chem. Journ. **9**, 330 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3268 (1935).

60. F. Löwe, Eine vergessene Methode der quantitativen Spektralanalyse, Ztschrft. f. techn. Physik **5**, 567 (1924).

61. P. Schmidt, Zur Bestimmung kleinster Bleimengen, Deutsch. Med. Wochenschrft. **54**, 13 (1928); ferner M. Klostermann, Ztschrft. f. angew. Chem. **40**, 1172 (1926); Naturwissenschaften **14**, 1116 (1926); vergl. diese Ztschrft. **71**, 271 (1927); P. Schmidt, A. Necke und M. Klostermann, Deutsch. Med. Wochenschrft. **52**, 44 (1926); P. Schmidt, Acta Leopoldina **3** (1928).

62. P. Dutoit und Chr. Zbinden, Spektralanalyse von Blut- und Organasche, Compt. rend. **188**, 1628 (1929).

63. I. B. Wexler und A. E. Sobel, Spektrographische Bestimmung von Blei im Blutserum, Proc. Soc. exp. biol. Med. **32**, 719 (1935).

64. H. Blumberg und T. F. Mc Nair Scott, Die quantitative spektralanalytische Bestimmung von Blei im Blut, Bull. Johns Hopkins Hosp. **56**, 276 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1586 (1935).

65. H. Blumberg und T. F. Mc Nair Scott, Die Verteilung des Bleis zwischen Plasma und Zellen bei klinischer Bleivergiftung, Bull. Johns Hopkins Hosp. **56**, 311 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 3543 (1935).

66. J. Cholak, Die quantitative Bleibestimmung im Urin, Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 104 (1935).

67. F. Gromann, Ztschrft. f. anorg. Chem. **180**, 257 (1929); vergl. diese Ztschrft. **79**, 345 (1930); **81**, 402, 404 (1930).

68. W. Gerlach, Die chemische Spektralanalyse, I. Teil (1930); II. Teil (1933).

69. G. Scheibe und A. Neuhäusser, Ztschrft. f. angew. Chem. **41**, 1218 (1928); vergl. diese Ztschrft. **86**, 454 (1931).

70. G. Scheibe, C. F. Linström und O. Schnettler, Ztschrft. f. angew. Chem. **44**, 145 (1931); vergl. diese Ztschrft. **86**, 456 (1931).

71. H. W. Brownsdon und E. H. S. van Someren, Journ. Inst. Metals **46**, 97 (1931); vergl. diese Ztschrft. **104**, 210 (1936).

72. D. M. Smith, Journ. Inst. Metals **46**, 114 (1931); vergl. diese Ztschrft. **91**, 285 (1933).

73. F. Löwe, Optische Messungen des Chemikers und Mediziners (1925).

74. H. Schubert und K. Cruse, Ztschrft. f. physik. Chem. A **172**, 143 (1935); vergl. diese Ztschrft. **104**, 208 (1936).

75. Oliver, Lead Poisoning (1914) (Universitätsbibliothek Göttingen).

76. E. Barth, Bleigehalt der menschlichen Knochen, Arch. f. pathol. Anatom. u. Physiol. **281**, 146 (1931).

77. F. Pfrieme, Normaler und pathologischer Bleigehalt der Zähne von Menschen, Arch. f. Hygiene **111**, 232 (1934).

78. A. Gusserow, Arch. f. pathol. Anatom. u. Physiol. **21**, 444 (1861); vergl. diese Ztschrft. **1**, 120 (1862).

79. R. C. Snowdon, Journ. Physical Chem. **10**, 500 (1906); vergl. diese Ztschrft. **49**, 141 (1910).

80. G. Vortmann, Ann. der Chem. **351**, 283 (1907); vergl. diese Ztschrft. **49**, 141 (1910).

81. R. Gartenmeister, Chem. Ztg. **37**, 1281 (1913); vergl. diese Ztschrft. **53**, 116 (1914).

82. T. Cooksey und S. G. Walton, Elektrolytische Bestimmung von Blei im Harn, Analyst **54**, 97 (1929).

83. H. J. S. Sand, Die schnellelektrolytische Abscheidung und Trennung von Metallen, Journ. of Chem. Soc. (London) **91**, 373 (1907).

84. Anna J. Engelenburg, diese Ztschrft. **62**, 257 (1923).

85. E. P. Schoch und D. J. Brown, Journ. Americ. Chem. Soc. **38**, 1660 (1916); vergl. diese Ztschrft. **62**, 257 (1923).

86. E. Bayle und L. Amy, Ann. de Médecine légale **8**, 68 (1928); vergl. diese Ztschrft. **77**, 131 (1929).

87. W. H. E. Bandermann, Beiträge zur quantitativen photographischen Photometrie, Ztschrft. f. Phys. **90**, 266 (1934).

88. G. Scheibe in W. Böttger, Physikalische Methoden der analytischen Chemie (1933).

89. Berl-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., I, S. 860 (1931).

90. A. Wendt und H. Heun, Eine neue Methode zur quantitativen Spektralanalyse, Ztschrft. f. Phys. **93**, 92 (1934).

Die colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln mit dem Pulfrich-Photometer.

Von

Kurt C. Scheel.

Aus dem Laboratorium der Guanowerke Aktien-Gesellschaft, Werk Harburg.

[Eingegangen am 21. Februar 1936.]

Bei dem Versuch, eine Schnellmethode zur Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln zu schaffen, lag es nahe, ein colorimetrisches Verfahren anzuwenden. Obgleich sich heute die Colorimetrie auf dem Gebiete der mikrochemischen Analyse unbestritten durchgesetzt hat, so schien es doch ein Wagnis, sie dort, wo nicht notgedrungen sehr kleine Mengen Substanz für die Analyse zur Verfügung stehen, anwenden zu wollen. Die colorimetrischen Meßeinrichtungen sind aber in den letzten Jahren so weit verbessert worden, daß befriedigende Ergebnisse zu erwarten waren, sofern nicht in der Methode selbst allzu große Fehlerquellen lagen.

Für meine Messungen benutzte ich das Pulfrich-Photometer der Firma Carl Zeiss, Jena. Auf den Aufbau und die Wirkungsweise dieses Photometers möchte ich hier nicht näher eingehen, da sie im Schrifttum schon häufiger beschrieben worden sind[1]). Bezüglich des Einflusses der Meßgenauigkeit dieses Photometers auf das Ergebnis der Bestimmungen habe ich eine Untersuchung angestellt, über die ich in einem Anhang an diese Arbeit berichten werde.

Es ist eine große Anzahl von Verfahren zur colorimetrischen Phosphorsäurebestimmung ausgearbeitet worden. Die Mehrzahl dieser Verfahren

[1]) Abderhaldens Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. II, Teil 2/11, S. 2361/66 (1929); vergl. diese Ztschrft. **91**, 195 (1933).

beruht auf der Tatsache, daß in saurer Lösung durch bestimmte Reduktionsmittel Phosphormolybdänsäure zu einer blau gefärbten Verbindung — „Molybdänblau" — reduziert wird, während die im Überschuß vorhandene Molybdänsäure nur sehr langsam angegriffen wird.

Die Schwierigkeiten, die sich bei dieser Bestimmungsmethode ergeben, liegen darin, daß die Geschwindigkeit des Reduktionsvorganges und die erhaltene Farbtiefe von verschiedenen Faktoren stark beeinflußt werden: so von der angewendeten Menge Molybdänsäure, von der Art des Reduktionsmittels, von der Temperatur, von der Wasserstoff-Ionen-Konzentration der Lösung und von dem Gehalt an Neutralsalzen und reduzierbaren Ionen (z. B. $Fe^{...}$). Weiterhin wirken gewisse organische Säuren, wie Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure, hemmend auf die Farbentwicklung oder verhindern sie bei ausreichender Konzentration völlig. Eine weitere Schwierigkeit ergibt sich daraus, daß Kieselsäure und Arsensäure ebenfalls reduzierbare Molybdänsäurekomplexe liefern.

Die große Zahl der Bearbeitungen, die diese colorimetrische Methode erfahren hat, ergibt sich nun daraus, daß man versucht hat, durch Variieren der die Farbentwicklung beeinflussenden Faktoren die Wirkung der „störenden Substanzen" zu beseitigen. Das von mir ausgearbeitete Verfahren geht auf die Arbeiten von R. D. Bell und E. A. Doisy[1]), C. H. Fiske und Y. Subbarow[2]) und E. Tschopp[3]) zurück.

Bell und Doisy versetzen die zu untersuchende Lösung mit einer 5%igen Lösung von Ammoniummolybdat in n-Schwefelsäure und darauf mit einer 2%igen Hydrochinonlösung als Reduktionsmittel. Nach einer gewissen Zeit wird der Reduktionsvorgang durch Zusatz einer sulfithaltigen Sodalösung unterbrochen. Die so erhaltene Farbstofflösung ist jedoch wenig beständig[4]). Ein zweiter Nachteil des Verfahrens liegt darin, daß bei calciumhaltigen Lösungen — und das trifft für die Lösungen fast aller Phosphorsäure-Düngemittel zu — das Calcium durch die Sodalösung als Carbonat gefällt wird. Das Calcium vor der Analyse auszufällen, ist jedoch umständlich und zeitraubend.

Wesentlich beständigere Färbungen erhält man nach dem Verfahren von Fiske und Subbarow. Diese wenden stärker saure Molybdatlösungen und als Reduktionsmittel eine 0.25%ige Lösung von 1, 2, 4-Aminonaphtholsulfosäure in Natriumbisulfitlösung an. Die Farbmessung

[1]) Journ. of Biol. Chem. **44**, 55 (1920); vergl. diese Ztschrft. **70**, 92 (1927); unter Anwendung des Pulfrich-Photometers bearbeitet von C. Urbach, Mikrochemie **13**, 31, 201 (1933); vergl. diese Ztschrft. **96**, 373 (1934); **99**, 454 (1934). [2]) Journ. of Biol. Chem. **66**, 375 (1925); vergl. diese Ztschrft. **85**, 110 (1931); unter Anwendung des Pulfrich-Photometers bearbeitet von Chr. Bomskow, Ztschrft. f. physiol. Chem. **210**, 67 (1932). — [3]) Helv. Chimica Acta **10**, 843 (1927); **15**, 793 (1932); vergl. diese Ztschrft. **82**, 347 (1930); **103**, 49 (1935). — [4]) C. Urbach, Mikrochemie **13**, 201 (1933); vergl. diese Ztschrft. **99**, 454 (1934).

erfolgt in der sauren Lösung, sobald die Färbung ein Maximum erreicht hat. Da jedoch die Zeitdauer für die Erreichung des Maximums je nach dem Gehalt der Lösung an Säure und an störenden Substanzen verschieden ist, so werden für jede Bestimmung mehrere Messungen erforderlich.

Bearbeiter dieser Methode, darunter E. Tschopp, beschleunigen die Farbentwicklung durch kurzes Erwärmen. Es werden sehr beständige Färbungen erhalten. Da jedoch bei der Erwärmung ein Teil der überschüssigen Molybdänsäure mit reduziert wird und die Erwärmung sich nicht reproduzierbar durchführen läßt, muß jeweils mit der zu untersuchenden Lösung eine Vergleichslösung mit bekanntem Gehalt an Phosphorsäure gleichzeitig erwärmt werden. Aus dem Vergleich der beiden Lösungen ergibt sich dann der Gehalt der unbekannten Lösung. Tschopp empfiehlt als Reduktionsmittel eine 0.2%ige Lösung von p-Methylaminophenolsulfat in 20%iger Natriumbisulfitlösung.

Ich erhielt nach dem Verfahren von Tschopp bei der Untersuchung von Superphosphatlösungen befriedigende Werte. Jedoch ist das Erwärmen der Lösungen und das Abkühlen auf Zimmertemperatur zeitraubend.

Außerdem liegt bekanntlich der besondere Vorteil des Pulfrich-Photometers darin, daß es die Ausführung von absoluten Farbmessungen ermöglicht: Nach einmaliger Eichung des Apparates erhält man aus dem gemessenen Wert durch Multiplikation mit einem Faktor den Gehalt der Lösung. Dieser Vorteil wird bei der Anwendung des Verfahrens von Tschopp hinfällig, da man dann nur Vergleichswerte erhält.

Deshalb griff ich auf das Verfahren von Fiske und Subbarow zurück, benutzte jedoch als Reduktionsmittel das von Tschopp empfohlene p-Methylaminophenolsulfat, da diese Verbindung leicht erhältlich und sehr beständig ist. Es kam als 0,2%ige Lösung in 30%iger Natriumbisulfitlösung[1]) zur Anwendung.

Der Einfluß der Säurekonzentration.

Fiske und Subbarow verwenden, je nach dem Gehalt der zu untersuchenden Lösung an Säure, Molybdatlösungen mit verschiedenem Schwefelsäuregehalt (2—5 n). — Bei der Untersuchung des Einflusses der Schwefelsäurekonzentration auf die Geschwindigkeit der Farbentwicklung fand ich, daß von einer gewissen Säurekonzentration aufwärts keine Beschleunigung der Farbentwicklung mehr eintritt. Es erwies sich als zweckmäßig, eine 5%ige Lösung von Ammoniummolybdat in 5 n-Schwefelsäure zu verwenden.

In der folgenden graphischen Darstellung ist die Farbentwicklung einer Lösung veranschaulicht, die 2,0 *mg* P_2O_5, 5 *ccm* Reduktionsmittel und 10 *ccm* Molybdatlösung in 100 *ccm* enthält.

Es ergibt sich, daß nach 5 Minuten die Farbentwicklung zu etwa 90% vor sich gegangen ist. Nach weiteren 15 Minuten nimmt die Farbtiefe

[1]) Siehe Fußnote 2 auf Seite 262.

nur noch um etwa 10% zu. Sodann macht sich ein langsamer, aber stetiger Anstieg bemerkbar. Offenbar ist der steile Teil der Kurve der Reduktion der Phosphormolybdänsäure zuzuordnen, während der flache Teil der Reduktion der überschüssigen Molybdänsäure entspricht[1]). Die Färbung erreicht also kein bestimmtes Maximum, sondern nimmt weiter langsam zu[2]).

Ich versuchte diese weitergehende, sehr störende Farbentwicklung zu verhindern. Da die Geschwindigkeit der Reduktion von der Wasserstoff-Ionen-Konzentration abhängig ist, versuchte ich, durch Zusatz geeigneter Pufferlösungen nach Ablauf der Reduktion der Phosphormolybdänsäure die Wasserstoff-Ionen-Konzentration so weit herabzusetzen, daß die Reduktion der überschüssigen Molybdänsäure möglichst weitgehend verhindert wird. Andererseits mußte die Lösung so stark

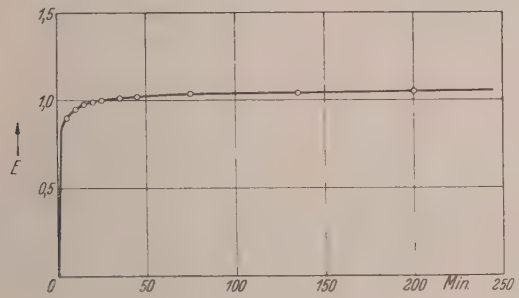


Abb. 22[3]).
Schichtdicke 10 *mm*, Filter S 66,6.

sauer bleiben, daß die Beständigkeit des Molybdänblaus nicht — wie etwa bei dem Verfahren von Bell und Doisy — beeinträchtigt wurde. Ich fand, daß durch Zusatz einer der angewendeten Menge Schwefelsäure äquivalenten Menge Natriumacetat der gewünschte Zweck erreicht wird.

[1]) Für diese Tatsache spricht der auf Seite 260 beschriebene „Leer"-Versuch. [2]) Sch. R. Zinzadze gibt an: „Alle genannten Methoden haben den großen Fehler, daß man Reduktionsmittel im Überschuß zusetzen muß. Bei Anwesenheit eines Überschusses von Reduktionsmitteln aber geht die Reduktion so weit, daß niedrige ungefärbte Oxyde des Molybdäns entstehen, und die blaue Lösung sich allmählich entfärbt, d. h. am Anfang wächst die Farbenintensität, allmählich erreicht sie ein Maximum und dann tritt allmählich Entfärbung ein." Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **16**, 129 (1930); vergl. diese Ztschrft. **82**, 383 (1930). Dergleichen habe ich nie beobachtet. [3]) Als Ordinate sind die „Extinktionen" der Farblösung aufgetragen. Die Extinktion E ist gleich dem negativen Logarithmus der Durchlässigkeit; nach dem Lambert-Beerschen Absorptionsgesetz ist E der Konzentration proportional. Der Extinktionskoeffizient k bezeichnet die Extinktion bei einer Schichtdicke von 1 *cm*, ist also gleich $\frac{E}{S}$. (S = Schichtdicke in *cm*).

Besonders deutlich wird die Wirkung dieses Acetatzusatzes bei einem Leerversuch, wo sich also nur die Reduktion der freien Molybdänsäure bemerkbar machen kann. Die in der Tab. I angegebenen Werte wurden gemessen bei Anwendung von 5 *ccm* Reduktionsmittel und 10 *ccm* Molybdatlösung in 100 *ccm*. In dem einen Fall wurde mit 20 *ccm* 2,5 n-Natriumacetatlösung versetzt.

Tabelle I.

Einfluß des Acetatzusatzes auf die Reduktion der freien Molybdänsäure.

Die Messung erfolgte	Extinktion mit Acetat	Extinktion ohne Acetat
sogleich	0,003	0,005
nach einem Tag	0,016	0,285
nach 2 Tagen	0,028	0,912
nach 3 Tagen	0,035	1,356

Schichtdicke 30 *mm*, Filter S 66,6.

Es fragt sich nun, zu welchem Zeitpunkt der Reduktionsvorgang zweckmäßig abgebrochen wird. Aus der graphischen Darstellung ergab sich, daß nach etwa 20 Minuten die gesamte Phosphormolybdänsäure reduziert ist. Man wird also, unterbricht man nach 20 Minuten, nur noch mit der — wie aus der Tabelle hervorgeht — in essigsaurer Lösung überaus langsam vor sich gehenden Reduktion der überschüssigen Molybdänsäure zu rechnen haben. Aber auch beim Abbrechen nach 5 oder 10 Minuten wird man Färbungen erhalten, die dem P_2O_5-Gehalt der Lösung proportional sind. Allerdings ist die Färbung dieser Lösungen weniger beständig, da noch überschüssige Phosphormolybdänsäure vorhanden ist, die natürlich auch in essigsaurer Lösung schneller reduziert wird als freie Molybdänsäure. Diese Verhältnisse werden durch die Tab. II (S. 261) veranschaulicht. Die Werte wurden in der Weise erhalten, daß je 50 *ccm* einer Lösung mit einem Gehalt von 2,0 *mg* P_2O_5 mit 5 *ccm* Reduktionsmittel und 10 *ccm* Molybdatlösung versetzt wurden. Nach Ablauf der 1., 2., 5., 10. und 20. Minute wurde die Reduktion durch Zusatz von 20 *ccm* 2,5 n-Acetatlösung unterbrochen und die Lösung auf 100 *ccm* aufgefüllt.

Es ist festzustellen, daß von der 5. Minute ab nur noch wenig verschiedene Werte erhalten werden. In den nächsten 24 Stunden nimmt die Farbtiefe um etwa 3% zu. Auch die schon früher „abgebremsten" Lösungen haben dann die gleiche Farbtiefe erreicht. In den weiteren Tagen tritt jeweils eine Farbvertiefung um etwa 2% ein. Auf Grund dieser Ergebnisse nahm ich die Unterbrechung der Reduktion nach 10 Minuten vor; die Farbmessung erfolgte innerhalb einer Stunde nach Herstellung der Farblösung.

Tabelle II.

Einfluß des Zeitpunktes der Unterbrechung der Reduktion auf die Beständigkeit der Farbtiefe.

Die Messung erfolgte	Extinktionen bei Unterbrechung nach Minuten				
	1	2	5	10	20
sogleich	0,851	0,949	0,984	0,989	0,989
nach einem Tag	1,026	1,015	1,017	1,017	1,019
nach zwei Tagen	1,042	1,035	1,034	1,034	1,036
nach vier Tagen	1,086	1,073	1,083	1,076	1,077
nach sechs Tagen . . .	1,113	1,113	1,114	1,110	1,114

Schichtdicke 10 *mm*, Filter S 66,6.

Mit dem Zusatz der Acetatlösung ist eine Änderung des Farbtones und eine gewisse Farbvertiefung verbunden. Worauf das zurückzuführen ist, wurde noch nicht untersucht. Die Farbvertiefung beruht vielleicht auf einer Änderung des Dispersionsgrades des Molybdänblaues.

Der Einfluß der Temperatur.

Die Geschwindigkeit der Reduktion ist von der Temperatur abhängig. Deshalb sollte die Farbentwicklung bei möglichst gleichmäßiger Temperatur durchgeführt werden. Unterbricht man die Farbentwicklung nach 10 Minuten, so haben Schwankungen der Temperatur um wenige Grad keinen merklichen Einfluß, weil, wie aus der Tab. II hervorgeht, die Farbentwicklung bereits nach 5 Minuten fast vollständig vor sich gegangen ist; bis zur 10. Minute kann dann noch ein Ausgleich für durch niedrigere Temperatur bedingte geringere Reduktionsgeschwindigkeit stattfinden.

Immerhin ergab ein Vergleichsversuch, der mit 10 Minuten Entwicklungsdauer bei einem Temperaturunterschied von etwa 10° durchgeführt wurde, einen Unterschied der Farbtiefe von 3%. Ist mit größeren Schwankungen der Zimmertemperatur zu rechnen, so sollte deshalb eine Entwicklungsdauer von wenigstens 15 Minuten angewendet werden.

Der Einfluß „störender Substanzen".

Um den Einfluß der anfangs erwähnten störenden Substanzen auf die Farbentwicklung zu prüfen, wurde der Extinktionskoeffizient für 2,0 *mg* P_2O_5[1]) unter Zusatz bestimmter Mengen dieser Substanzen bestimmt. Es wurden nur solche Verbindungen in solchen Mengen zugesetzt, wie sie bei der Analyse von Düngemitteln praktisch in Betracht kommen[2]). — Die Arbeitsweise war die vorher beschriebene.

[1]) Das entspricht bei meiner Arbeitsweise einem Düngemittel mit 20% P_2O_5. [2]) Der Einfluß der Arsensäure wurde nicht untersucht, da in Düngemitteln Arsensäure im Verhältnis zur Phosphorsäure — nur in Spuren vorkommt.

Es ist hier zu erwähnen, daß die Reduktionslösung mit Absicht vor der Molybdatlösung hinzugesetzt wird: Bekanntlich wird der Einfluß der Kieselsäure weitgehend durch Gegenwart von SO_3'' verhindert. Um einen besonderen Zusatz von Sulfitlösung zu ersparen, setze ich zuerst die Reduktionslösung, die ja in großen Mengen Natriumbisulfit enthält[1]), hinzu. Gleichzeitig wird dadurch etwa vorhandenes Ferri-Ion zu Ferro-Ion reduziert.

Die Farbmessung erfolgte nach Herstellung der Lösungen und wurde, um den Einfluß der Zusätze auf die Beständigkeit der Lösungen zu prüfen, nach 2 und nach 16—20 Stunden wiederholt. In der Tab. III sind die gefundenen Werte zusammengestellt.

Tabelle III.
Der Einfluß störender Substanzen.

Versuch	Zusatz	Menge	In Form von	E sogleich	E nach 2 Stdn.	E nach 16—20 Stdn.
1	ohne	—	—	0,989	0,992	1,012
2	H_2SO_4[2])	2 *ccm*	2 n-Säure	0,991	0,992	1,010
3	HCl[2])	2 *ccm*	2 n-Säure	0,987	0,987	1,007
4	Fe_2O_3	10 *mg*	$FeCl_3$	0,991	0,998	1,015
5	CaO	20 *mg*	$CaCl_2$	0,990	0,995	1,008
6	K_2O	20 *mg*	KCl	0,988	0,991	1,009
7	N	20 *mg*	$(NH_4)_2SO_4$	0,989	0,990	1,009
8	Citronensäure	20 *mg*	—	0,988	0,991	1,007
9	Citronensäure	70 *mg*	—	0,986	0,988	1,007
10	SiO_2	10 *mg*	Na-Wasserglas	0,989	0,990	1,016
11	SiO_2	20 *mg*	Na-Wasserglas	**0,998**	**1,009**	**1,064**
12	SiO_2 + Citronensäure	20 *mg* 20 *mg*	Na-Wasserglas —	0,988	0,991	**1,044**

Extinktion für Filter S 66,6 bei einer Schichtdicke von 10 *mm* und $t = 19 - 20^0$.

Es ergibt sich, daß der Einfluß der Zusätze im allgemeinen innerhalb der Fehlergrenze der Messung liegt. Nach 2 Stunden ist die Farbvertiefung bei allen Lösungen erst eben merklich. Nur bei der Kieselsäure (Versuch 11) ist eine 10mal so große Menge gegenüber der Phosphorsäure von deutlichem Einfluß. Jedoch läßt sich diese Wirkung durch Zusatz geringer Mengen Citronensäure (Versuch 12) beseitigen[3]). Allerdings tritt der Einfluß der

[1]) Aus diesem Grunde wurde der Gehalt an Bisulfit gegenüber der Vorschrift von Tschopp erhöht. — [2]) Es versteht sich, daß der Gehalt der zu untersuchenden Lösung an freier Säure, wenn davon größere Mengen vorhanden sind (Bestimmung der Gesamtphosphorsäure), bei Zusatz der Acetatlösung berücksichtigt werden muß. In diesem Fall wurde der Acetatzusatz um 2 *ccm* erhöht. Ein geringer Überschuß an Acetat stört nicht. — [3]) Vergl. H. Riehm, Ztschrft. f. Pflanzenernährung u. Düngung A **25**, 323 (1932).

Kieselsäure, wie aus den Spalten 6 und 7 der Tabelle hervorgeht, nach längerer Zeit wieder in Erscheinung.

Bei der Untersuchung von Düngemitteln ist nur bei der Bestimmung der „citronensäurelöslichen Phosphorsäure" in Thomasmehlen mit der Anwesenheit größerer Mengen gelöster Kieselsäure zu rechnen. Hier hat deshalb die Farbmessung möglichst bald nach Herstellung der Farblösung zu erfolgen. Die Thomasmehllösungen enthalten außerdem Schwefelwasserstoff und Sulfide; da diese Stoffe eine farbvertiefende Wirkung haben, muß vor Zusatz der Reduktionslösung mit einigen Tropfen Kaliumpermanganatlösung oxydiert werden.

Die in den Versuchen 8 und 9 zugesetzten Mengen Citronensäure entsprechen den Mengen, wie sie bei der Bestimmung der citronensäurelöslichen und citratlöslichen Phosphorsäure in die Analyse gelangen. Bei Anwesenheit wesentlich größerer Mengen Citronensäure muß diese vorher durch Oxydation mit Permanganatlösung beseitigt werden.

Der Bereich der Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes.

Zur Prüfung des Bereiches, in dem Proportionalität zwischen Konzentration und Farbtiefe besteht, wurde die Extinktion von Lösungen mit einem Gehalt von 0,1—5,0 *mg* P_2O_5[1]) in 100 *ccm* bestimmt. Das Ergebnis dieser Messungen wird durch die graphische Darstellung in Abb. 23 veranschaulicht.

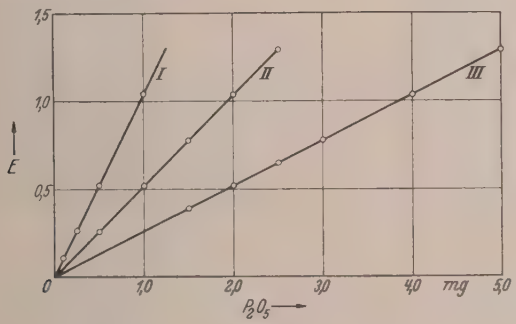


Abb. 23.

Kurve I: Schichtdicke 19,97 *mm*
„ II: „ 9,96 „
„ III: „ 5,01 „
Filter S 72[2]), t = 21 — 22°.

Aus der Darstellung ergibt sich, daß in dem Bereich von 0—5 *mg* P_2O_5 das Lambert-Beersche Gesetz gilt. Besonders deutlich wird diese

[1]) Da mir keine Küvette mit geringerer Schichtdicke als 5 *mm* zur Verfügung stand, konnten größere Konzentrationen wegen der allzu großen Farbtiefe nicht mehr gemessen werden. — [2]) Dieses Filter wurde gewählt, weil bei dem in den Vorversuchen angewendeten Filter S 66,6 sich bei größeren Extinktionen eine recht störende Farbungleichheit der beiden Gesichtshälften im Photometer bemerkbar machte. Dies ist beim Filter S 72 kaum noch der Fall.

Tatsache, wenn man die bei den verschiedenen Schichtdicken für 1,0 *mg* P_2O_5 erhaltenen Extinktionen vergleicht.

Die drei Kurven schneiden die Ordinate etwas oberhalb des Nullpunktes (bei E = 0,006). Das ist zur Hauptsache auf ungenaue Einstellung des Nullpunktes des Photometers zurückzuführen. Dieser Fehler läßt sich dadurch vermeiden, daß man „mit Vertauschen der Küvetten" mißt. Darauf wurde jedoch aus Gründen der Einfachheit verzichtet. Sollen später die Messungen für die Analysen nicht graphisch, sondern rechnerisch ausgewertet werden, so ist für sehr genaue Messungen dieser Betrag zu berücksichtigen. So ergibt sich z. B. aus der Kurve II für die Schichtdicke 9,96 *mm* folgender Faktor:

$$mg\ P_2O_5 = \frac{E - 0{,}006}{0{,}515}.$$

Die Herstellung der Lösungen.

1. Reduktionslösung: 1 *g* Monomethyl-p-amidophenolsulfat (Photo-Rex), 5 *g* Natriumsulfit („rein, trocken") und 150 *g* Natriumbisulfit („reinst") werden in 500 *ccm* Wasser gelöst. Die Lösung wird filtriert; sie ist, in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt, sehr lange haltbar.

2. Molybdatlösung: 50 *g* Ammoniummolybdat (p. a.) werden in 500 *ccm* 10 n-Schwefelsäure aufgelöst; die Lösung wird auf 1000 *ccm* aufgefüllt und filtriert.

3. Acetatlösung: 1000 *ccm* 5 n-Natronlauge (eingestellt auf die für Lösung 2 verwendete Schwefelsäure) werden mit Essigsäure neutralisiert; die Lösung wird auf 2000 *ccm* verdünnt und filtriert.

4. Eichlösung: 1,9167 *g* Monokaliumphosphat („nach Sörensen", im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet) löst man in 1000 *ccm* Wasser. Zur Haltbarmachung setzt man einige Tropfen Chloroform hinzu. 1 *ccm* der Lösung = 1 *mg* P_2O_5. Man kontrolliert den Gehalt durch gravimetrische Analyse.

Die Eichung des Photometers.

Einen Teil der Eichlösung verdünnt man im Verhältnis 1:1. Unter Verwendung einer geeichten 1 *ccm*-Pipette entnimmt man den Eichlösungen Mengen von 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 und 2,5 *mg* P_2O_5, verdünnt in einem 100 *ccm*-Kölbchen („normal") auf etwa 50 *ccm*, setzt 5 *ccm* Reduktionslösung und dann 10 *ccm* Molybdatlösung hinzu. 10 Minuten nach Zusatz der Molybdatlösung wird mit 20 *ccm* der Acetatlösung versetzt und auf 100 *ccm* aufgefüllt.

Sehr wesentlich ist die genaue Abmessung des 1 *ccm*: Man läßt die Pipette am Hals des Kolbens auslaufen und wartet dann noch 20 Sekunden. Über die Genauigkeit dieser Messung siehe im Anhang.

Die Farbmessung wird bei einer Schichtdicke von 10 *mm* unter Anwendung des Filters S 72 vorgenommen. Um Ungenauigkeiten durch Küvettenfehler zu vermeiden, verwende man für die Farblösung immer die gleiche Küvette. Bei der Messung genügen im allgemeinen fünf bis

sechs Ablesungen. Man zeichne nach den erhaltenen Werten eine Kurve. Schneidet diese nicht den Nullpunkt des Koordinatensystems, so ist das entweder auf ungenaue Einstellung der Nullstellung des Photometers oder auf Unreinheit der verwendeten Reagenzien (Leerversuch!) zurückzuführen. Solche Abweichungen lassen sich natürlich bei der Berechnung des Faktors berücksichtigen.

Die Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln.

Für die colorimetrische Analyse wird der zu untersuchenden Lösung 1 *ccm* in der angegebenen Weise entnommen.

Bei der Herstellung der Lösungen verfahre man nach den Vorschriften des Vereins Deutscher Dünger-Fabrikanten, jedoch wende man solche Einwagen an, daß die erhaltene Lösung etwa 1—2,5 *mg* P_2O_5[1]) in 1 *ccm* enthält. So wendet man z. B. bei Superphosphaten 10 *g* (statt 20 *g*) Substanz auf 1 *l* an, bei Ammoniak-Superphosphaten jedoch 20 *g*.

Bei der Bestimmung der Gesamtphosphorsäure ist es nicht erforderlich, die Kieselsäure abzuscheiden. Man schließt zweckmäßig mit konz. Schwefelsäure auf. Z. B.: 5 *g* Knochenmehl 1 × 30 werden mit 50 *g* konz. Schwefelsäure unter Zusatz von Salpetersäure aufgeschlossen. Die auf 1000 *ccm* verdünnte Lösung enthält dann 1,5 *mg* P_2O_5 in 1 *ccm*. Sie ist an Schwefelsäure etwa n. Man erhöht deshalb den Zusatz der Acetatlösung um 0,5—1 *ccm*. Zweckmäßig bringt man dafür an der 20 *ccm*-Pipette eine zweite Eichmarke an.

Bei der Ausführung von Serienanalysen werden jeweils zehn Lösungen in Arbeit genommen. Man beschickt zehn 100 *ccm*-Kolben mit je 1 *ccm* der Lösungen, verdünnt auf 50 *ccm* und setzt die Reduktionslösungen hinzu. Sodann versetzt man von Minute zu Minute jede Lösung mit 10 *ccm* Molybdatlösung. Bei Beginn der 11. Minute setzt man zu der ersten Lösung die Acetatlösung und verfährt so weiter. Man füllt auf 100 *ccm* auf und mißt die Farbtiefe. Auf diese Weise lassen sich zehn Bestimmungen (nach Herstellung der Lösung) in etwa 1½ Stunden durchführen.

Die in der Tab. IV (S. 266) angegebenen Analysen wurden von mir nach dem beschriebenen Verfahren ausgeführt. Sie sollen einen Einblick in die durchschnittlich erreichte Genauigkeit geben. Als Kontrolle sind Werte angegeben, die unabhängig im Betriebslaboratorium nach der üblichen Citratmethode und außerdem nach einer Molybdänmethode erhalten wurden. Gelegentlich sind für ein Düngemittel mehrere Werte angegeben, diese wurden aus der gleichen Lösung erhalten und sollen einen Einblick in die Reproduzierbarkeit der Analysen gewähren.

[1]) Bei Anwendung dieser Mengen befindet man sich in dem günstigsten Meßbereich des Photometers.

Tabelle IV.

Nr.	Substanz	Art der Bestimmung	Extinktionen	% P_2O_5 [1]) colorimetrisch	% P_2O_5 Citrat-Methode	% P_2O_5 Molybdän-Methode
1	Superphosphat 18% .	wasserlösliche Phosphorsäure	0,904	17,44	17,52	17,48
2	Ammoniak-Superphosphat 9×9 . .	„	0,895	8,63	8,59	8,52
			0,889	8,57		
3	Am. Sup. Ka 8×8×8	„	0,769	7,41	7,43	7,43
4	Superphosphat 18% .	citratlösliche Phosphorsäure	0,936	18,06	18,20	18,02 [2])
5	Thomasmehl	citronensäurelösliche Phosphorsäure	0,958	18,48	18,63	18,34 [2])
6	Thomasmehl	citronensäurelösliche Phosphorsäure	0,836	16,12	16,20	15,98 [2])
7	Superphosphat 16% .	Gesamt-P_2O_5	0,875	16,87	17,08	16,93
8	Mischdünger	Gesamt-P_2O_5	0,659	6,34	6,33	6,32
9	Guano	Gesamt-P_2O_5	0,701	13,50	13,76	13,59
10	Knochenmehl . . .	Gesamt-P_2O_5	0,973	18,78	19,07	18,88
11	Superphosphat 18% .	Gesamt-P_2O_5	0,992	19,15	19,20	19,05
12	Curaçao-Rohphosphat	Gesamt-P_2O_5	0,988	38,14	—	38,27
			0,984	37,98	—	38,18 [3]) 38,24
13	Gafsa-Rohphosphat .	Gesamt-P_2O_5	0,780	30,06	—	29,97
			0,779	30,02		29,96 [3]) 30,01

Auf Grund dieser Ergebnisse möchte ich die nach dem beschriebenen Verfahren erreichbare Genauigkeit mit etwa $\pm 0{,}6\%$ absolut veranschlagen.

Anhang.

Der Einfluß der Meßgenauigkeit auf das Ergebnis der Bestimmungen.

Bei den gravimetrischen Analysen ist der Fehler, der durch die Messungen — Pipettieren und Wägen — in die Analyse gelangt, sehr

[1]) Berechnung mit dem S. 264 mitgeteilten Faktor. — [2]) Nach N. v. Lorenz; die übrigen Werte nach VDDF.-Vorschrift. — [3]) Analyse von Dr. Oskar Piepers öffentlichem chemischen Laboratorium, Hamburg.

klein gegenüber dem Fehler, der durch die chemische Seite des Verfahrens bedingt ist. Es ist interessant, festzustellen, wie groß bei dem beschriebenen colorimetrischen Verfahren der durch die vorgenommenen Messungen verursachte Fehler ist. Für diese Betrachtung kam nur die Untersuchung der Genauigkeit des Pipettierens mit der 1 *ccm*-Pipette und der Farbmessung mit dem Pulfrich-Photometer in Betracht.

Der Meßfehler bei Abmessung des 1 *ccm*.

Mit der geeichten 1 *ccm*-Pipette wurde nacheinander je 1 *ccm* Wasser von 20.5° in ein Wägegläschen gebracht und gewogen. Das Ergebnis der Wägungen ist in der Tab. V zusammengestellt.

Tabelle V.

Wägung	Gewicht *g*	Abweichung vom Mittel *g*	Abweichung vom Mittel %
1	0,9964	— 0,0004	0,04
2	0,9965	— 0,0003	0,03
3	0,9984	+ 0,0016	0,16
4	0,9961	— 0,0007	0,07
5	0,9954	— 0,0014	0,14
6	0,9969	+ 0,0001	0,01
7	0,9968	± 0,0000	0,00
8	0,9989	+ 0,0021	0,21
9	0,9950	— 0,0018	0,18
10	0,9978	+ 0,0010	0,10

Das arithmetische Mittel aus den Messungen beträgt 0,9968 *g*. Zum Vergleich sei angeführt, daß 1 *ccm* Wasser von 20.5° mit Messinggewichten in Luft gewogen 0,99706 *g* wiegt[1]). Nach der Tabelle beträgt die größte Abweichung der einzelnen Messung vom Mittelwert 0.2% , die mittlere Abweichung ist nur ±0.1% . Demnach ist der Fehler des Pipettierens nicht sehr wesentlich.

Der Meßfehler bei der Farbmessung.

Die Farbmessung mit dem Pulfrich-Photometer erfolgt durch den Helligkeitsvergleich zweier Flächen: sie ist subjektiv. Zum genauen Messen gehört deshalb eine gewisse Übung. Aber schließlich muß z. B. das Titrieren (Erkennung des Farbumschlages!) ja auch gelernt sein.

Das Ergebnis der Messung ist das arithmetische Mittel aus fünf bis sechs Ablesungen. — Um einen Anhaltspunkt für den „wahrscheinlichen Meßfehler" zu gewinnen, habe ich bei einer großen Anzahl Messungen aus den einzelnen Ablesungen den „mittleren Fehler" dieses arithmetischen

[1]) Chemiker-Kalender I, S. 45 (1935).

Mittels berechnet und fand, daß in dem von mir benutzten Meßbereich von E = 0,5 bis 1,3 der Fehler etwa ±0,3% beträgt.

In der Tab. VI sind die Messungen aufgeführt, die bei der Eichung der Apparatur angestellt wurden und die der graphischen Darstellung auf Seite 263 zugrunde liegen.

Tabelle VI.

mg P_2O_5	Schichtdicke	Extinktion	*k* berechnet[1]) für 1 *mg* P_2O_5	*k* für 1 *mg* P_2O_5 im Mittel
0,10	19,97	0,113	(0,5306)	
0,25	19,97	0,265	0,5184	0,5186
0,50	19,97	0,524	0,5186	
1,00	19,97	1,042	0,5187	
0,50	9,96	0,262	(0,5139)	
1,00	9,96	0,521	0,5170	
1,50	9,96	0,777	0,5161	0,5172
2,00	9,96	1,039	0,5186	
2,50	9,96	1,293	0,5169	
1,50	5,01	0,390	(0,5110)	
2,00	5,01	0,519	0,5120	
2,50	5,01	0,649	0,5134	0,5134
3,00	5,01	0,780	0,5150	
4,00	5,01	1,034	0,5130	
5,00	5,01	1,292	0,5135	

Es ergibt sich, daß die Farbmessung bei Extinktionen unter E = 0,5 (siehe eingeklammerte Werte) ungenau ist. Die Gründe dafür sind technischer Art (siehe dazu die Gebrauchsanweisung der Firma Zeiss). In dem bei den Analysen angewendeten Meßbereich von E = 0,5 bis 1,3 jedoch sind die Abweichungen der gemessenen Werte von dem mittleren Wert, der in diesem Fall wohl als der „wahre" Wert angenommen werden darf, nicht größer als ±0,3%. Dieses Ergebnis deckt sich gut mit dem aus den einzelnen Ablesungen errechneten wahrscheinlichen Fehler.

Vergleicht man die Werte von k bei den verschiedenen Schichtdicken miteinander, so findet ein geringes Absinken nach der kleineren Schichtdicke statt. Das beruht darauf, daß die Lösungen, die gegen reines Wasser gemessen wurden, eine geringe zusätzliche Eigenabsorption besitzen, welche wahrscheinlich auf Verunreinigungen der angewendeten Chemikalien zurückzuführen ist. Diese Abweichung hat auf die Analysen jedoch keinen Einfluß, da immer mit der gleichen Schichtdicke gemessen wird.

Bei den Analysenergebnissen auf Seite 266 wurde der Fehler der Analysen mit etwa ±0,6% absolut veranschlagt. Demgegenüber steht

[1]) Bei der Berechnung des Extinktionskoeffizienten k wurde die auf Seite 264 erwähnte Korrektion für die ungenaue Einstellung des Nullpunktes (E — 0,006) berücksichtigt.

ein Meßfehler von $\pm 0.3\%$. Daraus ist zu folgern, daß bei dem beschriebenen colorimetrischen Verfahren zur Bestimmung der Phosphorsäure der Analysenfehler wesentlich durch die Ungenauigkeit der Messung mitbedingt ist. Ich möchte deshalb annehmen, daß bei einer Steigerung der Meßgenauigkeit — die durchaus möglich ist — die Genauigkeit der colorimetrischen Bestimmung noch wesentlich gesteigert werden kann.

Zusammenfassung.

Das Verfahren von Fiske und Subbarow zur colorimetrischen Phosphorsäurebestimmung wird zur Analyse von Düngemitteln benutzt, jedoch kommt als Reduktionsmittel das von E. Tschopp empfohlene Monomethyl-p-amidophenolsulfat in Anwendung. Die Beständigkeit der nach diesem Verfahren erhaltenen Molybdänblaulösungen wird dadurch wesentlich erhöht, daß die schwefelsaure Lösung durch Zusatz einer äquivalenten Menge Natriumacetat in eine essigsaure Lösung umgewandelt wird.

Bei der Analyse von Düngemitteln wird nach diesem Verfahren eine Genauigkeit von etwa $\pm 0{,}6\%$ absolut erreicht.

Bei der Untersuchung der Genauigkeit der ausgeführten Messungen ergibt sich, daß der Fehler bei der Farbmessung etwa $\pm 0.3\%$ beträgt und somit einen wesentlichen Anteil des Analysenfehlers ausmacht. Es wird deshalb die Erwartung ausgesprochen, daß bei gesteigerter Meßgenauigkeit noch erheblich bessere Resultate erhalten werden.

Titration schwacher Säuren und Basen in Wasser-Alkohol-Gemischen.

Von

H. Baggesgaard-Rasmussen.

Pharm. Lehranstalt. Abt. für org. Chemie, Kopenhagen.

[Eingegangen am 10. Februar 1936.]

N. Bjerrums[1]) Abhandlung „Die Theorie der alkalimetrischen und acidimetrischen Titrierungen", die 1914 veröffentlicht wurde, ist wohl nicht der erste Versuch, die Theorie der alkalimetrischen und acidimetrischen Titrierungen zu geben, aber eine klassische Arbeit, die als erste die Frage als Ganzes behandelt und die Titrierungstheorie in einer abgerundeten und leicht zugänglichen Form gebracht hat. N. Bjerrum[2]) hat später die Darstellung vereinfacht durch Anwendung von logarithmischen Funktionen bei den Berechnungen sowie durch Anwendung neuer

[1]) Die Theorie der alkalimetrischen und acidimetrischen Titrierungen, Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. XXI (1914.) — [2]) Diese Ztschrft. **56**, 13, 81 (1917).

Bezeichnungen — p_S und p_B als Bezeichnungen der Ionisationskonstanten der Säuren und Basen usw. — Bezeichnungen, die jetzt in der chemischen Literatur allgemein Anwendung finden. N. Bjerrums Titrierungstheorie war nur für wäßrige Lösungen berechnet; später hat K. Linderstrøm-Lang[1]) im Jahre 1928 die mathematische Grundlage der Titrierungstheorie für ein beliebiges Medium erweitert, und 1931 hat N. Bjerrum[2]) in einem Vortrag im Chemischen Verein in Kopenhagen die Elemente der Titrierungstheorie bei einem beliebigen Medium erläutert. Die folgende Darstellung stützt sich im wesentlichen auf N. Bjerrums Arbeiten. Die Beiträge des Verfassers zur Beleuchtung der Frage beschränken sich auf die Messung von Ionisationskonstanten für Indikatoren und einige schwache Basen (Alkaloide) im Medium: Mischungen von Wasser und Äthanol[3])

Das, was im folgenden untersucht werden soll, ist: Die Titrierung einer schwachen Säure (oder Base) im Medium: Gemisch aus Wasser und Äthanol mit einer starken Base (oder Säure) als Titrierflüssigkeit. Diese Vereinfachung des Problems ist berechtigt, indem starke Basen und Säuren in Wasser leicht löslich sind und praktisch genommen immer hierin titriert werden, wohingegen man bei schwachen - besonders organischen — Basen und Säuren oft vorteilhafterweise Äthanol als Lösungsmittel verwenden kann. Die Anwendung von starken Säuren oder Basen als Titrierflüssigkeit kommt wie bekannt in der Praxis am meisten vor; dieses vereinfacht außerdem die theoretische Behandlung des Problems im bedeutenden Maße.

Ich möchte mir erst erlauben, kurz die Elemente der Titrierungstheorie klarzustellen. Um die Genauigkeit bei einer Titrierung berechnen zu können, ist es erforderlich, daß man folgendes kennt:

1. die besonderen Verhältnisse des Mediums, d. h. in diesem Fall die Länge der Reaktionsskala in dem betreffenden Medium (Gemisch aus Wasser und Äthanol),

2. die Ionisationskonstante für die Säure oder Base, die titriert werden soll, sowie

3. das Umschlagsintervall der Indikatoren in dem betreffenden Medium.

Rechnet man mit verdünnten, höchstens n-Lösungen, so hat die p_H-Skala im Wasser eine ganz bestimmte Länge. Die Wasserstoff-Ionen-Konzentration kann selbst in den stärksten sauren Lösungen 1 nicht übersteigen, und der p_H-Wert kann selbstverständlich nicht niedriger

[1]) Dansk Tidsskr. Farmaci **2**, 201 (1928); vergl. auch diese Ztschrft. **96**, 120 (1934). — [2]) Dansk Tidsskr. Farmaci **5**, 109 (1931). — [3]) H. Baggesgaard-Rasmussen und F. Reimers, Dansk Tidsskr. Farmaci **7**, 164, 225 (1933); vergl. diese Ztschrft. **100**, 199 (1935); Dansk Tidsskr. Farmaci **9**, 253 (1935).

als 0 werden. Hingegen kann die Wasserstoff-Ionen-Konzentration in den stärksten alkalischen Lösungen nicht niedriger werden als die Ionisationskonstante des Wassers, nämlich 10^{-14}, und selbstverständlich kann der p_H-Wert 14 nicht übersteigen. Die Reaktionsskala umfaßt also im Wasser 14 Einheiten. Wasserfreies Äthanol ist etwas weniger ionisiert als Wasser; E. Larsson[1]) hat die Ionisationskonstante auf $10^{-19,4}$ festgelegt, hieraus folgt, daß die Reaktionsskala in wasserfreiem Äthanol etwas über 19 Einheiten in der p_H-Skala umfassen wird, aber auch in der Mischung Wasser und Äthanol wird man eine etwas größere Ausdehnung der Reaktionsskala erzielen können als in reinem Wasser. Eine genaue Untersuchung der Ausdehnung der Reaktionsskala und der Lage bei den verschiedenen Alkoholkonzentrationen haben wir nicht vorgenommen, wir haben jedoch, um bezüglich der Lage der Endpunkte orientiert zu sein, den p_H-Wert bestimmt in 0,1 n- und 0,01 n-Lösungen von Salzsäure und in 0,1 n- und 0,01 n-Lösungen von Natriumhydroxyd in den beiden Alkoholkonzentrationen 50 und 75 Gew.-%[2]). Die Bestimmungen sind mit einer Wasserstoffelektrode vorgenommen worden. Die Resultate waren folgende:

Der Anfangspunkt der Reaktionsskala lag bei p_H etwa 0,3 sowohl für 50 als auch für 75% Äthanol; der Endpunkt wurde zu mindestens p_H 15 bestimmt in 50% und zu mindestens p_H 15,7 in 75% Äthanol.

Diese annähernde Bestimmung ist genau genug, um unserem Zweck dienen zu können, und wir wollen im folgenden für die Länge der Reaktionsskala mit abgerundeten Zahlen rechnen, und zwar:

von 0 bis 15 . . . . . in 50% Äthanol
von 0 bis 15,7 . . . . . in 75% Äthanol

Die Titrierungstheorie gibt uns Mittel, die Fehler zu berechnen, die man bei der Titrierung einer Lösung von Säuren oder Basen zu einem bestimmten p_H-Wert macht. Einer dieser Fehler rührt vom Medium her und wird jetzt oft als Mediumfehler[3]) bezeichnet. Dieser Fehler ist abhängig 1. von dem Abstand des Indikatorumschlages von den Endpunkten der Reaktionsskala, 2. von dem Titrationsvolumen und 3. von der Normalität der angewendeten Titrierflüssigkeit.

Für wäßrige Flüssigkeiten kann dieser Fehler folgendermaßen definiert werden: diejenige Anzahl *ccm* Titrierflüssigkeit, die man zuviel oder zu wenig angewendet hat, wird als Wasserstoff-Ion-Fehler bezeichnet

[1]) Dissertation, Lund 1924. – [2]) Dansk Tidsskr. Farmaci 9, 254 (1935).

[3]) Die Bezeichnung „Mediumfehler" ist von K. Linderstrøm-Lang vorgeschlagen worden, der ihn auf folgende Weise definiert (a.a. O., S. 216): „Der Mediumfehler ist die Wasserstoff-Ionmenge, die das Medium verbraucht oder abgibt, um den p_H-Wert zu p_H' zu ändern (d. h. der p_H-Wert, bis zu dem titriert wird). Er entspricht in wäßriger Lösung der Differenz zwischen Bjerrums Wasserstoff-Ionfehler und Hydroxyl-Ionfehler, indem der Mediumfehler $= V(C_H' - C_{OH'})H_2O''$ ist. Wie man sieht, wird das Wort Mediumfehler hier in etwas anderem Sinne verwendet.

(wenn die fertig titrierte Flüssigkeit sauer reagiert) oder als Hydroxyl-Ion-Fehler (wenn die fertig titrierte Flüssigkeit alkalisch reagiert). In saurer Flüssigkeit ist der Wasserstoff-Ion-Fehler von maßgebender Bedeutung für die Genauigkeit der Titrierung, während man von dem Hydroxyl-Ion-Fehler absehen kann. In basischer Flüssigkeit ist das Verhältnis umgekehrt. Nennt man diesen Wasserstoff-Ion- oder Hydroxyl-Ion-Fehler x, das Titrierungsvolumen v *ccm*, so erhält man, wenn bis zum Indikatorumschlag p_T titriert unter Anwendung einer n-normalen Titrierflüssigkeit, folgende Gleichung:

$$x \cdot n = v \cdot 10^{-p_T}.$$

Setzt man z. B. x = 0,01 *ccm* n-Titrierflüssigkeit und das Titrierungsvolumen = 100 *ccm*, so sieht man, daß $p_T = 4$ wird, d. h., daß, falls der Wasserstoff-Ion-Fehler und der Hydroxyl-Ion-Fehler (der Mediumfehler) den angegebenen Wert nicht übersteigen dürfen, man in wäßriger Lösung bis zu einem p_H-Wert titrieren muß, der mindestens 4 vom Endpunkt der Reaktionsskala entfernt liegt, also zwischen p_H 4 und 10. Soll dieses Bild übertragen werden auf Gemische aus Wasser und Äthanol mit einem Gehalt von 50 und 75% Äthanol, so ist nur die Änderung zu beachten, daß die Endpunkte der Skala nicht bei 14 liegen, sondern bei 15, bezw. 15,7.

In untenstehender Tabelle sind die p_T-Werte für einige Titrierungsbeispiele angegeben, bei denen etwa 10 *ccm* 0,1 n-Titrierflüssigkeit und ein Titrierungsvolumen von 50, bezw. 100 *ccm* angewendet worden sind.

Die Tabelle gibt den p_H-Wert an, bis zu dem titriert werden muß, um den Mediumsfehler innerhalb der angegebenen Grenzen zu halten. Es werden 10 *ccm* 0,1 n-Titrierflüssigkeit, Titrierungsvolumen 50 oder 100 *ccm* angewendet.

p_H-Wert, bis zu dem titriert wird.

Mediumfehler		In Wasser		In 50% Äthanol		In 50% Äthanol	
ccm	%	50 *ccm*	100 *ccm*	50 *ccm*	100 *ccm*	50 *ccm*	100 *ccm*
0,01	0,1	4,7— 9,3	5,0— 9,0	4,7—10,3	5,0—10,0	4,7—11,0	5,0—10,7
0,05	0,5	4,0—10,0	4,3— 9,7	4,0—11,0	4,3—10,7	4,0—11,7	4,3—11,4
0,10	1,0	3,7—10,3	4,0—10,0	3,7—11,3	4,0—11,0	3,7—12,0	4,0—11,7

Ein anderer Fehler bei der Titrierung rührt davon her, daß die titrierte Säure (Base) nicht vollständig in Salz umgewandelt wird. Bevor wir diesen Fehler näher besprechen, ist es zweckmäßig, einen Augenblick die Ionisationsverhältnisse der Säuren und Basen zu betrachten.

Die Ionisationskonstante einer schwachen Säure wird, wie bekannt, durch die Massenwirkungsgleichung der Säure definiert:

$$K_S = \frac{C_H \cdot C_S'}{C_{HS}}$$

oder logarithmisch ausgedrückt: $p_S = p_H - \log \frac{\text{C-Salz}}{\text{C-Säure}}$.

Mit anderen Worten: p_S, d. h. der Stärkeexponent der Säure (oder wie wir ihn im folgenden bezeichnen wollen, der Aciditätsexponent) ist gleich dem p_H-Wert in einer Lösung, die gleich viel Moleküle Säure und Säurerest-Ion enthält, d. h. in einer halb neutralisierten Säurelösung.

Die Ionisationskonstante einer Base wird analog hiermit folgendermaßen definiert:

$$K_B = \frac{C_{OH'} \cdot C_{B'}}{C_{B \cdot OH}}.$$

Im folgenden wäre es das einfachste, die Ionisationskonstante auf eine etwas andere Art und Weise zu definieren, nämlich mittels J. N. Brønsteds[1]) Definition für Säuren und Basen.

Brønsted definiert eine Säure als einen Stoff, der imstande ist, Wasserstoff-Ionen abzugeben, und eine Base als einen Stoff, der imstande ist, Wasserstoff-Ionen aufzunehmen. Das Gleichgewicht zwischen Säure und Base wird daher folgendermaßen ausgedrückt:

$$\underset{\text{Base}}{B} + H^{\cdot} \rightleftarrows \underset{\text{Säure}}{Ac.}$$

Diese Art der Betrachtung soll ganz kurz durch einige Beispiele veranschaulicht werden.

Die Ionisation von Essigsäure wird folgendermaßen dargestellt:

$$\underset{\text{Säure}}{CH_3.COOH} \rightleftarrows \underset{\text{Base}}{CH_3.COO'} + H^{\cdot}.$$

Man sagt, daß das Acetat-Ion die mit Essigsäure korrespondierende Base ist, und umgekehrt, daß Essigsäure die mit dem Acetat-Ion korrespondierende Säure ist.

Die Ionisation von Ammoniak kann folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\underset{\text{Säure}}{NH_4^{\cdot}} \rightleftarrows \underset{\text{Base}}{NH_3} + H^{\cdot}.$$

Also ist das Ammonium-Ion die Säure, Ammoniak die korrespondierende Base. Diese Art der Betrachtung bietet große Vorteile bei der Behandlung von Gleichgewichten zwischen Säure und Base in wäßrigen Lösungen und ist zugleich die einzig richtige, die einem rationellen Studium der Verhältnisse in nicht wäßrigen Medien zugrunde gelegt werden kann.

Wasserfreies Äthanol wird nach folgendem Schema ionisiert:

$$C_2H_5.OH \rightleftarrows H^{\cdot} + OC_2H_5'.$$

In Mischungen aus Wasser und Äthanol sind — außer Wasserstoff-Ionen — sowohl OH- als auch OC_2H_5-Ionen zu finden; die Mengenverhältnisse dieser Ionen zueinander sind nicht genau bekannt, sondern sind von dem Mischungsverhältnis dieser beiden Komponenten abhängig.

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **42**, 718 (1923); vergl. diese Ztschrft. **69**, 194 (1926). Om Syre-Basekatalyse; Kobenhavns Universitets-Festskrift S. 65 u. f. (1926).

Hieraus geht mit genügender Deutlichkeit hervor, daß es nicht rationell sein würde, was die Basen anbetrifft, mit der früher allgemein angewendeten Ionisationskonstante zu rechnen, und daß es weit rationeller ist, mit dem zu rechnen, was Brønsted die Aciditätskonstante nennt, die in einfacher Beziehung zu Brønsteds Säure-Basen-Definition steht, und in der das Hydroxyl-Ion, das ein für das Medium und nicht für die Base spezifisches Ion darstellt, ausgelassen wird.

Für Ammoniak und Amine gilt allgemein:

$$BH^{\cdot} \rightleftarrows B + H^{\cdot},$$

$$K_{Acid} = \frac{C_B \cdot C_{H^{\cdot}}}{C_{BH^{\cdot}}}.$$

Wie man sieht, wird der Aciditätsexponent für Basen mit derselben Formel ausgedrückt, die für Säuren angewendet wird, nämlich:

$$p_A = p_H - \log \frac{C_{Base}}{C_{Salz}},$$

und der Aciditätsexponent der Base wird $= p_H$ in einer Lösung die gleichviel moleküle Base und Baserest-Ion enthält.

Auch andere Forscher als Brønsted haben die Schwierigkeiten bei der Anwendung von Massenwirkungsausdrücken, die die Hydroxyl-Ion-Konzentration bei der Berechnung von Ionisationskonstanten in nicht wäßrigen Medien enthalten, erkannt. So sagt Michaelis in der Ztschrft. f. physik. Chem. **116**, 149 (1925) über den Ausdruck Kb für Ammoniak:

„Die Auswertung dieser Formel erfordert die Kenntnis der OH'-Aktivität. Diese kann aus der gemessenen H'-Aktivität nur berechnet werden, wenn das Ionenprodukt des Wassers bekannt ist. Dies ist aber für alkoholische Lösungen recht unsicher. Die darüber vorliegenden älteren Messungen von Löwenherz sind unter Voraussetzungen gemacht, deren Gültigkeit fraglich geworden ist. Bei dem heutigen Stand der Kenntnisse ist es wünschenswert, das Ionenprodukt des Wassers in alkoholhaltigen Lösungen ganz aus dem Spiel zu lassen. Das ist leicht möglich, wenn man für die Dissoziation des Ammoniaks (und überhaupt der Amine) die Gleichung:

$$NH_4^{\cdot} \rightleftarrows NH_3 + H^{\cdot}$$

zugrunde legt. Dieses Verfahren wurde auch von Adams und Goldschmidt empfohlen. Dann hätte man unter der Dissoziationskonstante des Ammoniaks zu verstehen:

$$\varkappa = \frac{a_{NH_3} \cdot a_{H^{\cdot}}}{a_{NH_4}}.$$

$\varkappa$ steht zu der gewöhnlich benutzten Konstante in der Beziehung:

$$\varkappa = \frac{K_w}{K_b},$$

wo K_w das Ionenprodukt des Wassers ist. Eine Base ist um so stärker, je kleiner ihr $\varkappa$ oder je größer ihr K_b ist."

Wir kommen jetzt wieder zur Titrationstheorie zurück:

Bei der Titration einer schwachen Säure (Base) mit einer starken Base (Säure) gilt es, die Umwandlung der Säure in Salz so vollständig

wie praktisch möglich zu erhalten. Der Fehler, der dadurch entsteht, daß die Säure (Base) nicht vollständig in Salz umgewandelt wird, nennt N. Bjerrum den „Säurefehler" („Basenfehler"). K. Linderstrøm Lang bezeichnet denselben Fehler als „Titrandfehler", und diese Bezeichnung wollen wir auch im folgenden anwenden. Für den Titrandfehler („Säurefehler") ist es am einfachsten, die relative Größe, d. h. die Größe im Verhältnis zur ganzen zu titrierenden Säuremenge anzugeben.

Es geht unmittelbar aus den beiden obengenannten Gleichungen für den p_H-Wert hervor, daß, falls man bis zu einem p_H-Wert titriert, der 2 Einheiten größer ist als der Aciditätsexponent der Säure, der Titrandfehler, also das Verhältnis zwischen nicht neutralisierter Säure und Salz, $^1/_{100}$ betragen wird, d. h. die Genauigkeit wird, falls nicht andere Faktoren mit hinein spielen, 1% sein. Wird bis zu einem p_H-Wert titriert, der 3 Einheiten größer ist als der Aciditätsexponent der Säure, so ist der Fehler unter derselben Voraussetzung $^1/_{1000}$. Will man dagegen die Kationenmenge in einem Salz bestimmen, z. B. Natrium in Natriumphenolat, so erreicht man denselben Genauigkeitsgrad, wenn man bis zu einem p_H-Wert titriert, der um 2, bezw. 3 kleiner ist als der Aciditätsexponent der Säure.

Bei der Titrierung von Basen oder Anionen in einem Salz aus einer schwachen Base — z. B. Anilinhydrochlorid — gelten analoge Verhältnisse. Um die Übersicht zu erleichtern, ist folgende Tabelle aufgestellt, die das Verhältnis zwischen dem p_H-Wert und dem Titrandfehler zeigt.

Aciditätsexponent der Säure oder Base = p_A.

Titrandfehler %	p_H-Wert, zu dem titriert wird, Säure	Na-Salz der Säure	Base oder Amin	Chlorid der Base Hydrochlorid des Amins
0,01	$p_A + 4{,}0$	$p_A - 4{,}0$	$p_A - 4{,}0$	$p_A + 4{,}0$
0,10	„ $+ 3{,}0$	„ $- 3{,}0$	„ $- 3{,}0$	„ $+ 3{,}0$
0,25	„ $+ 2{,}6$	„ $- 2{,}6$	„ $- 2{,}6$	„ $+ 2{,}6$
0,50	„ $+ 2{,}3$	„ $- 2{,}3$	„ $- 2{,}3$	„ $+ 2{,}3$
1,00	„ $+ 2{,}0$	„ $- 2{,}0$	„ $- 2{,}0$	„ $+ 2{,}0$

Um diese Resultate bei nicht wäßrigen Lösungen ausnutzen zu können, ist es erforderlich, die Aciditätsexponenten der betreffenden Säuren und Basen in demjenigen Medium — in unserem Fall Gemischen aus Wasser und Äthanol — in dem man diese zu titrieren wünscht, zu kennen. Außerdem muß man das Umschlagintervall der Indikatoren in demselben Medium kennen.

Es sind nur wenige Messungen der Aciditätsexponenten für in Gemischen aus Wasser und Äthanol gelöste Säuren und Basen bekannt.

L. Michaelis und M. Mizutani[1]) haben einen Teil der organischen Säuren und Amine untersucht sowie einzelne „einfarbige" Indikatoren, nämlich Phenolphthalein und Nitrophenole. F. Reimers[2]) und ich haben einen Teil der Alkaloide und die wichtigsten Indikatoren, einige Sulfophthaleine Triphenylcarbinolderivate und einige Azofarbstoffe untersucht.

Bei allen diesen Untersuchungen ist der p_H-Wert in derselben Weise definiert, nämlich durch das Potential zwischen einer Wasserstoff- (oder in einzelnen Fällen einer Chinhydron-) Elektrode in einer Lösung, die äquivalente Mengen Säure (Base) und Salz enthält, die in dem betreffenden Medium gelöst sind, und einer Kalomelelektrode; als Zwischenflüssigkeit wurde eine gesättigte, wäßrige Kaliumchloridlösung verwendet. Die auf diesem Wege festgestellten relativen Wasserstoff-Ionen-Aktivitäten — denn diese sind es eigentlich, die festgestellt werden — können nun direkt mit den Fällen verglichen werden, die hier behandelt werden sollen.

Um den Umschlag der Indikatoren zu messen, haben wir eine Reihe Puffergemische hergestellt, die verschiedene Mengen Alkohol enthielten, und den Indikatorumschlag hier gemessen, sowie den Aciditätsexponenten p_I des Indikators gemessen. Unsere Messungen sind in Alkohol mit einem bestimmten Gewichtsprozentgehalt ausgeführt; bei Michaelis' Messungen wird die Alkoholkonzentration in Vol.-% angegeben. Wir haben es jedoch für am zweckmäßigsten gehalten, mit Gew.-% zu rechnen, und haben auch die Zahlen der anderen Wissenschaftler in Gew.-% umgerechnet.

Wie variiert nun der p_A-Wert mit der Alkoholkonzentration? In großen Zügen kann dies folgendermaßen ausgedrückt werden: Bei den meisten Säuren, Phenolen sowie den Indikatoren, Phenolphthalein und Sulfophthaleinen wächst der p_A-Wert mit wachsender Alkoholkonzentration. Die Steigerungen variieren bei den verschiedenen Stoffen etwas, betragen jedoch ungefähr 1—1,7 Einheiten beim Übergang von Wasser bis zu 50% Äthanol. Was die Basen anbelangt, so nimmt der p_A-Wert mit der Alkoholkonzentration ab, die Differenz ist jedoch durchweg zahlenmäßig geringer als bei Säuren. Für die Azo-Indikatoren Dimethylgelb und die entsprechende Sulfonsäure, Methylorange und Naphthylaminoazobenzol („Naphthylrot") sowie Natrium-Naphthylaminoazobenzolsulfonat („Naphthylgelb") gilt dieselbe Regel wie für die Basen, während Methylrot sich wie andere Carbonsäuren verhält, bei denen der p_A-Wert mit der Alkoholkonzentration wächst. Bei Aminoessigsäure und Aminobenzoesäure in saurer Flüssigkeit, wo wir also im wesentlichen das Ion $NH_3 . CH_2 . COOH$ haben, wächst der p_H-Wert; in alkalischer Flüssigkeit, wo wir im wesentlichen das Ion $NH_2 . CH_2 . COO$

[1]) M. Mizutani, Ztschrft. f. physik. Chem. **116**, 135, 350 (1925); **118**, 318 (1925); Biochem. Ztschrft. **147**, 7 (1924). — [2]) Dansk Tidsskr. Farmaci. **7**, 225 (1933).

finden, wächst der p_A-Wert ebenfalls mit der Alkoholkonzentration, die Zunahme ist jedoch hier nur unbedeutend.

Die beiden Kurven Abb. 24 und Abb. 25 veranschaulichen besser als viele Worte das Verhältnis.

Wir wollen jetzt durch einige Beispiele die Vorteile und Nachteile der Titrierung von Säuren und Basen in verdünntem Äthanol behandeln. Als Beispiel nehmen wir die Alkoholkonzentrationen 50 und 75 Gew.-%. Vorerst einige

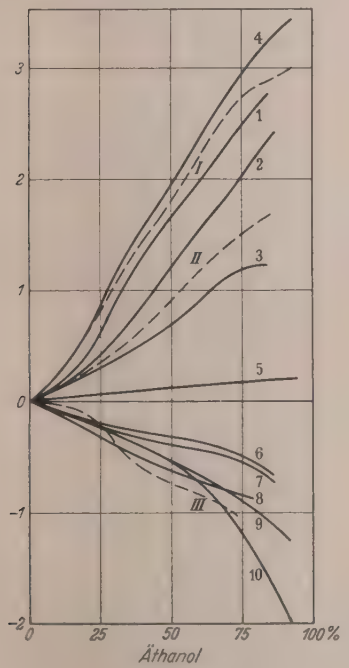


Abb. 24.

Abszisse: Äthanolkonzentration in Gewichtsprozenten.
Ordinate: $pA_{Äthanol} \div pA_{Wasser}$
1. Benzoesäure, Isovaleriansäure, Phenol. 2. Essigsäure und niedrigere Glieder der fetten Säuren. 3. Aminoessigsäure + Salzsäure. 4. p-Aminobenzoesäure + Salzsäure. 5. Aminoessigsäure + Natronlauge. 6. Ammoniak. 7. Anilin. 8. Kodein. 9. Methylamin. 10. Methylanilin. I. Phenolphthalein. II. Bromphenolblau. III. Methylorange.

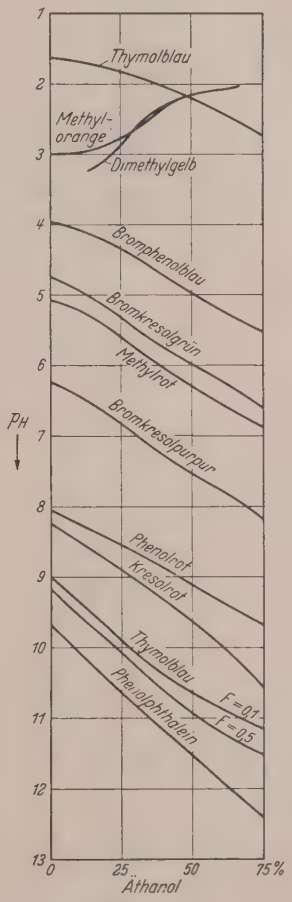


Abb. 25.

Veränderung des Umschlagpunktes der Indikatoren (p_I) mit der Äthanolkonzentration.
Abszisse: Die Äthanolkonzentration in Gewichtsprozenten.
Phenolphthalein nach Michaelis.
F bedeutet Farbengrad, d. h. den Bruchteil derjenigen Indikatormengen, die in die gefärbte Form umgewandelt sind.
Phenolrot, Kresolrot und Thymolblau (p_H basisches Gebiet) nach J. C. Jespersen (noch nicht veröffentlicht).
Die übrigen nach F. Reimers.

rein praktische Bemerkungen zu diesen Konzentrationen. Wir stellen uns vor, daß der zu titrierende Stoff in Alkohol von 86—92 Gew.-% aufgelöst wird — dieses ist bekanntlich die gewöhnliche Konzentration, die in den Laboratorien angewendet wird. — Titriert man nun diese Lösungen mit etwa 10 *ccm* wäßriger Titrierflüssigkeit bis zu einem Gesamt-Titriervolumen von etwa 50 oder 100 *ccm*, so wird die Alkoholkonzentration in der fertig titrierten Flüssigkeit diesen Grenzen recht nahe liegen.

Schwache Säuren, für die der p_A-Wert in Wasser 5 bis 6 beträgt, werden bekanntlich mit großer Genauigkeit dadurch titriert, daß Phenolphthalein als Indikator verwendet wird. Wie aus Abb. 24 (S. 277) hervorgeht, ist die Steigerung des p_A-Wertes für Säuren, also auch für Indikatoren, von ungefähr derselben Größe und eine Titrierung der Säure in alkoholischer Lösung kann deshalb mit derselben Genauigkeit ausgeführt werden wie die Titrierung in wäßriger Lösung. Für hochmolekulare fette Säuren — Laurin-, Palmitin- und Stearinsäure — sind leider keine direkten Messungen der p_A-Werte vorhanden, aber Untersuchungen von N. Bjerrum und E. Larsson[1]) über den Ionenverteilungskoeffizienten in Wasser und in Äthanol machen es wahrscheinlich, daß diese Säuren recht genau in alkoholischer Lösung mit Phenolphthalein als Indikator titriert werden können, was ja auch mit praktischen Erfahrungen bei Analysen von Fettstoffen (Bestimmung des „Säuregrades", „Verseifungszahl") übereinstimmt. Schwache Säuren, wie Phenol und Diäthylbarbitursäure, lassen sich nicht scharf titrieren, weder in Wasser noch in Alkohol. In großen Zügen kann man also sagen, daß man bei einfachen, schwachen organischen Säuren Äthanol als Lösungsmittel anwenden und unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator titrieren kann.

Was die Basen betrifft, so sind die Verhältnisse hier interessanter. Schwache Basen, wie Ammoniak und ein Teil der Alkaloide, lassen sich bekanntlich in wäßriger Lösung scharf titrieren, wenn man Methylrot (p_I etwa 5) als Indikator anwendet. Wie aus Abb. 24 hervorgeht, nimmt der p_A-Wert bei den Basen mit wachsender Alkoholkonzentration ab, während umgekehrt der p_A-Wert bei den meisten Indikatoren wächst. Dieses Verhältnis wird besonders gut veranschaulicht, wenn man die Titration von Kodein und dem Anion eines Kodeinsalzes z. B. des Kodeinhydrochlorids als Beispiel nimmt. Abb. 26 gibt ein Bild der Verhältnisse. Ein Teil der drei Reaktionsskalen — Wasser, 50 und 75%iges Äthanol — ist durch eine dünne Doppellinie begrenzt; innerhalb dieser Begrenzung ist der Mediumfehler 0,1% (0,01 *ccm* Titrierflüssigkeit bei einem Titriervolumen von 50 *ccm* und unter Anwendung von etwa 10 *ccm* 0,1 n-Titrierflüssigkeit). Der p_A-Wert für Kodein ist in Wasser 8,15; in 50 und 75%igem Äthanol

[1]) Ztschrft. f. physik. Chem. **127**, 358 (1927).

7,5, bezw. 7,3 (in Abb. mit p_A bezeichnet). Zeichnen wir nun 3 Einheiten links von der Kurve für p_A eine hiermit parallel laufende Kurve, so erhalten wir den p_A-Wert, bis zu dem man die Kodeinbase titrieren muß, um einen Titrandfehler von $^1/_{1000}$ zu erhalten. Aus der Abbildung geht unmittelbar hervor, daß Methylrot in wäßriger Flüssigkeit der ideale Indikator ist, jedoch unbrauchbar sowohl in 50 als auch in 75%igem Äthanol. Der Umschlag in 50%igem Alkohol und darüber ist außerdem unscharf. Bromphenolblau wird in wäßriger Lösung einen zu großen Mediumfehler ergeben, ist aber ausgezeichnet bei 50%igem Äthanol zu verwenden (Titrandfehler etwa 0,2%), dahingegen weniger gut in 75%igem Äthanol. Die Titration in Alkohol ergibt also in Wirklichkeit eine geringere Genauigkeit als in einem wäßrigen Medium. Methylrot, das allgemein als Indikator in wäßriger Lösung angewendet wird, gibt, wie früher

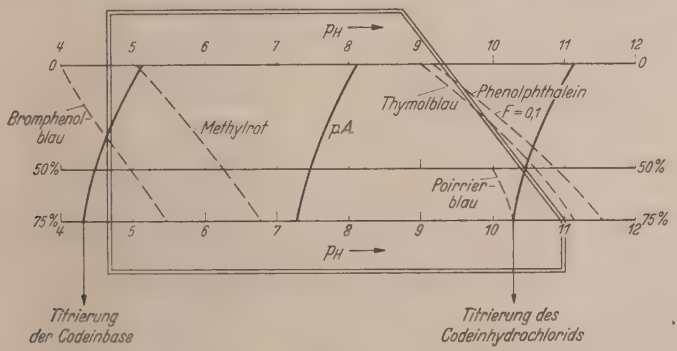


Abb. 26.

erwähnt, in alkoholischer Lösung keinen scharfen Umschlag, und kann deshalb nicht angewendet werden. Bei der Titration von Alkaloiden mit dem p_A-Wert 7,5—8 (und darüber) kann man in der Praxis folgendermaßen vorgehen: Das Alkaloid wird in etwas Alkohol gelöst und nach Zusatz von Methylrot wird mit Säure bis zu schwach rotgelber Farbe titriert. Darauf wird mit 4—5 Teilen Wasser verdünnt, wodurch die Indikatorfarbe in Gelb umschlägt, wonach mit Säure weiter bis zum Farbumschlag titriert wird. Bei Anwendung dieser Methode erzielt man eine genaue Titrierung und kann sich mit einer Titrierflüssigkeit begnügen (man braucht also nicht in einem Überschuß von Säure zu lösen und mit Lauge zurückzutitrieren).

Betrachten wir nun die Titration des Anions in Kodeinsalzen (z. B. Kodeinhydrochlorid), so muß die Kurve, damit der Titrandfehler nicht $^1/_{1000}$ übersteigt, 3 Einheiten rechts von der p_A-Kurve gezeichnet werden, und wir sehen nun, daß wir keine genaue Titrierung in wäßriger Lösung erzielen können, daß wir jedoch in 50%igem und besonders 75%igem

Alkohol ausgezeichnete Resultate mit Thymolblau und Poirrierblau, und recht gute mit Phenolphthalein als Indikator erreichen können. Poirrierblau[1]) ist leider keine wohldefinierte Verbindung, sondern eine Mischung aus verschiedenen Farbstoffen.

Im Anschluß hieran soll erwähnt werden, daß R. Willstätter und E. Waldschmidt-Leitz[2]) in konzentriertem Äthanol (90—97%ig) gelöste Ammoniumsalze und Aminosäuren unter Anwendung von reichlichem Phenolphthalein (1 *ccm* — 1% in 100 *ccm* als Indikator titrierten. Die Resultate sind praktisch genommen gut, was auch zu erwarten ist, da der p_A-Wert für Ammoniak und Aminoessigsäure mit der Alkoholkonzentration nur wenig variiert (der p_A-Wert für Ammoniak wächst etwas, der p_A-Wert für Aminoessigsäure variiert fast nicht), während der p_A-Wert für Phenolphthalein sehr stark mit der Alkoholkonzentration steigt (nämlich 3 Einheiten, wenn man von Wasser zu 90% Äthanol übergeht). Die Titration von Aminosäuren gelingt jedoch auch nur in einer Lösung in stark konzentriertem Alkohol.

Die beiden Abb. 27 und 28 geben eine Übersicht der Titrationsverhältnisse in 50 und 75%igem Äthanol.

Die Abb 27 gibt eine schematische Übersicht über die Titrierung einiger Basen und Na-Salze von Säuren, in 50%igem Äthanol gelöst. Es sind zwei p_H-Skalen eingezeichnet, die im Verhältnis zueinander um 3 Einheiten verschoben sind, entsprechend einem Titrandfehler von $^1/_{1000}$. Auf der einen Skala ist der p_A-Wert der Indikatoren eingesetzt, auf der anderen der p_A-Wert für den zu titrierenden Stoff. Die Pfeile zwischen den beiden Skalen geben die Mediumfehler an. Wünscht man z. B. mit einem Mediumfehler von 0,5% und einem Titrandfehler von $^1/_{1000}$ zu titrieren, so kann man Stoffe mit $p_A = 7$ und darüber titrieren; wird ein Mediumfehler von 0,1% verlangt, so muß der p_A-Wert der betreffenden Stoffe 7,7 und darüber betragen, d. h. die Stoffe, die rechts auf der Skala eingezeichnet sind. Die anzuwendenden Indikatoren sind auf der Skala links angeführt.

Kodein, Ammoniak, Methylamin, Na-Diäthylbarbiturat und Na-Phenolat lassen sich titrieren, jedoch nicht Anilin, Papaverin, Na-Salicylat und Na-Acetat.

Die Abb. 28 gibt in ähnlicher Form eine schematische Übersicht über die Titration einiger Säuren und Hydrochloride von Aminen. Mit zufriedenstellender Genauigkeit lassen sich Essigsäure und Salicylsäure titrieren; dasselbe gilt für Kodein-, Papaverin- und Anilinhydrochlorid. Ammoniumchlorid liegt auf der Grenze. Diäthylbarbitursäure, Phenol sowie Methylaminhydrochlorid und Aminoessigsäure lassen sich

[1]) F. Reimers, Arch. der Pharm. **273**, 146 (1935). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **54**, 2988 (1921); vergl. diese Ztschrft. **64**, 458 (1924).

nicht titrieren. Die beiden letzteren können jedoch, wenn sehr konzentrierter Alkohol angewendet wird, eine leidlich gute Titrierung ergeben.

Abb. 27.

Übersicht über die Titrierung von Basen und Na-Salzen schwacher Säuren in Äthanol von 50 Gewichtsprozent.

Die Skala rechts gibt die Aciditätsexponenten der betreffenden Stoffe an.
Die Skala links gibt die Umschlagspunkte der Indikatoren an (Indikatorexponenten p_I).
Der Titrandfehler beträgt 1:1000, wenn derjenige Indikator verwendet wird, der auf der p_I-Skala gerade gegenüber dem betreffenden Stoff (auf der p_A-Skala) angegeben ist.
Die Mediumfehler sind durch die Pfeile angegeben.
Beispiel: Mediumfehler höchstens 0,5 %; man kann in diesem Falle Stoffe mit einem p_A-Wert von 7 und darüber titrieren, d. h. diejenigen, die auf der p_A-Skala (die Skala rechts) aufgeführt sind, und zwar von der Basis der Pfeile gesehen und abwärts.
Indikatoren mit niedrigerem Umschlagspunkt ergeben größere Mediumfehler.
Indikatoren mit höherem Umschlagspunkt ergeben größere Titrandfehler.

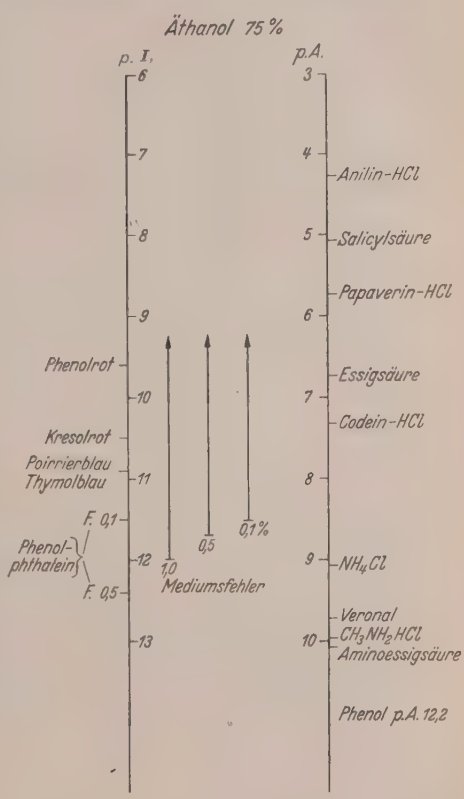


Abb. 28.

Übersicht über die Titrierung von Säuren und Hydrochloriden aus Aminen in Äthanol von 75 Gewichtsprozent.

Die Skala rechts bezeichnet die Aciditätsexponenten der betreffenden Stoffe.
Die Skala links gibt die Umschlagspunkte der Indikatoren an (Indikatorexponenten p_I).
Der Titrandfehler beträgt 1:1000, wenn derjenige Indikator verwendet wird, der auf der p_I-Skala gerade gegenüber dem betreffenden Stoff (auf der p_A-Skala angegeben ist.
Die Mediumfehler sind durch Pfeile angegeben.
Beispiel: Mediumfehler höchstens 0,5 %; man kann in diesem Falle Stoffe mit einem p_A-Wert von 8,7 und darunter titrieren, d. h. diejenigen, die auf der p_A-Skala (die Skala rechts) aufgeführt sind, und zwar von der Basis der Pfeile gesehen aufwärts.
Indikatoren mit höherem Umschlagspunkt ergeben größere Mediumfehler.
Indikatoren mit niedrigerem Umschlagspunkt ergeben größere Titrandfehler.

Die gegebenen Beispiele sollen als Typen dienen, denn es würde zu weit führen, hier weitere Einzelheiten durchzusprechen, aber diese Beispiele waren hoffentlich ausreichend, um das Problem verständlich zu machen.

Das Resultat kann im folgenden zusammengefaßt werden:

Was die meisten organischen Säuren anbelangt, so bietet die Titration in alkoholischen Lösungen keine anderen Vorteile als diejenigen, die auf der Tatsache beruhen, daß das Medium meist ein weit besseres Lösungsmittel für die betreffenden Stoffe darstellt als Wasser. Von praktischer Bedeutung ist es außerdem, daß man hier fast immer denselben Indikator — Phenolphthalein — gebrauchen kann, der in wäßrigen Lösungen angewendet wird. Ferner ist es von praktischer Bedeutung, daß die Lösung einer in Wasser schwer löslichen Säure in einem Überschuß von Lauge und Zurücktitrierung mit Säure — ein Prozeß, der zwei Messungen der Titrierflüssigkeit erfordert, an Stelle von einer, vermieden werden kann (und vermieden werden müßte).

Was für die Titration der Säure selbst gilt, gilt ebenfalls hauptsächlich auch für die Titration der Kationen in Salzen von schwachen Säuren.

Was die Basen anbelangt, so gilt hier, daß die Verhältnisse bei den wäßrigen Lösungen nicht direkt auf Lösungen in Äthanol übertragen werden können. Allgemein ist zu sagen, daß die Anwendung dieses Mediums eher eine Verringerung der Titrierungsmöglichkeiten bedeutet, eine Verringerung, die keinesfalls immer durch den Vorteil ausgeglichen wird, der daraus entsteht, daß das Medium ein gutes Lösungsmittel für die betreffenden Stoffe darstellt. Bei der Titration von Salzen von schwachen Basen wird dagegen Äthanol, und besonders recht konzentriertes Äthanol, oft große sowohl theoretische als auch praktische Vorteile bieten.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

L. Fresenius. H. Brückner. P. Haas.

Literatur. A. Haas, Atomtheorie. 3. Auflage. 292 Seiten. Verlag von Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1936. Preis brosch. RM 8.50.

Die stürmische Entwicklung der Atomtheorie wird bei Durchsicht der Neuauflage des Haasschen Buchs dem Leser recht anschaulich vor Augen geführt. An Stelle der für den Chemiker so erfreulich anschaulichen Bohrschen Theorie beherrschen nun Materienwellen mit allen zugehörigen Theorien die Darstellung. Trotz der in dieser Entwicklung gerade für

ein solches Buch liegenden Schwierigkeiten ist es dem Verfasser bemerkenswert gut gelungen, verständlich und verhältnismäßig anschaulich zu bleiben, so daß er eine auch für die Mehrzahl der Chemiker durchaus lesbare und wirklich empfehlenswerte Darstellung des Standes der Atomtheorie im Herbst 1935 gibt. Wertvoll ist die Zusammenfassung des Inhaltes in einem Anhang, die es auch ermöglicht, sich die bekannten Dinge nur rasch ins Gedächtnis zurück zu rufen und erst dort zur eigentlichen Darstellung zu greifen, wo diese etwas Neues bringt.

K. Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie. 5 Bände. Fünfter Band. Bau der Atomhüllen und Atomkerne. 1. und 2. Auflage. 238 Seiten. Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart 1935. Preis geh. RM 27.—.

Ganz im Gegensatz zu der Haasschen Darstellung bringt die neue Lieferung des 5. Bandes des Jellinekschen Buchs[1]) eine stark historisch eingestellte Darstellung unserer Kenntnisse vom Aufbau der Atome. Es erscheint durchaus möglich, daß manche Leser lieber auf diesem Wege bis zu den Ergebnissen der heutigen Forschung und bis zu den heutigen Auffassungen vordringen. Die sorgfältige Darstellung und das ausgesprochene Bestreben, so elementar als möglich zu bleiben, bilden einen wesentlichen Vorzug des Buches, das auch denen, die nicht die Zeit finden, es ganz durchzulesen, als Nachschlagewerk gute Dienste leisten wird.

H. Sponer, Molekülspektren und ihre Anwendung auf chemische Probleme. II. Text. 506 Seiten. Verlag von Julius Springer, Berlin 1936. Preis geb. RM 37.80.

Den an dieser Stelle[2]) bereits angezeigten Tabellen der Molekülspektren ist nunmehr in kurzer Frist auch der in Aussicht gestellte Textband gefolgt, in dem eine vor allem für den Experimentalphysiker und physikalischen Chemiker bestimmte zusammenhängende Darstellung der gegenwärtigen Kenntnisse auf diesem Gebiet gegeben wird. Es wird darin gezeigt, welche Schlüsse sich aus den Bandenspektren für bestimmte chemische Probleme, wie etwa Bindung und Wertigkeit, ziehen lassen. Das Buch enthält eine reiche Fülle von sehr sorgsam verarbeiteten Ergebnissen, die aus dem Zusammenwirken von Experiment und Theorie erwachsen sind. Die einleitenden kurzen Bemerkungen über Atomspektren sind bemerkenswert klar gehalten und geben eine ausgezeichnete Einführung in die Entwicklung und den heutigen Stand der Atomtheorie.

M. v. Laue und R. v. Mises, Stereoskopbilder von Krystallgittern. 56 Seiten, 24 Tafeln. Verlag von Julius Springer, Berlin 1936. Preis in Mappe RM 18.—.

Dem an dieser Stelle besprochenen ersten Teil der Stereoskopbilder von Krystallgittern ist nunmehr ein zweiter gefolgt, der in der gleichen Darstellungsweise in außerordentlich sorgfältigen Zeichnungen eine ganze Anzahl von weiteren typischen Gittern bringt und durch die

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **101**, 420 (1935). [2]) Vergl. diese Ztschrft. **103**, 122 (1935).

stereoskopische Betrachtungsweise das Verständnis des Gitteraufbaus wesentlich erleichtert.

W. W. Meißner, Chemischer Grundatlas. 248 Seiten. Universitätsverlag von Robert Noske, Leipzig 1935. Preis geb. RM 4.60.

Bei der zunehmenden Gewöhnung an bildliche und kurvenmäßige Darstellung ist dieser Atlas, der zur Geschichte der Chemie in der chemischen Technik eine Fülle von bildnerischen Darstellungen bringt, durchaus zu begrüßen. Inwieweit auch die speziell chemischen, symbolisch-farbiger Darstellungen praktisch benutzt werden, muß die Zukunft zeigen. Auch sie enthalten jedenfalls eine Fülle von Tatsachenmaterial in gedrängter und bei einigem Einlesen auch übersichtlicher Form.

R. Fürth, Einführung in die theoretische Physik. 483 Seiten. Verlag von Julius Springer, Wien 1936. Preis geb. RM. 19.80.

Durchdrungen von dem Gedanken, daß Physiker nur sein kann, wer wenigstens die Grundlagen der Experimentalphysik und der theoretischen Physik beherrscht, hat R. Fürth den Versuch unternommen, eine Einführung in beide Zweige der Physik zu schreiben, von denen zunächst der Band, der sich mit der theoretischen Physik beschäftigt, vorliegt. Auf Grund einer reichen Unterrichtserfahrung ist es dem Verfasser möglich gewesen, seine Auswahl aus dem gewaltigen Stoffgebiet so zu treffen und seine Darstellung so zu gestalten, daß jeder, der das Buch durcharbeitet, sich das notwendige theoretische Verständnis für die Grundlagen der Physik erwerben wird. Daß dies Durcharbeiten auch beim vorliegenden Buch ernste und sorgsame Arbeit erfordert, ist selbstverständlich. Dem Leser wird aber nicht mehr an mathematischen Ableitungen zugemutet wie unbedingt erforderlich. Die Grundlagen der überall benutzten Vektorrechnung sind in den einleitenden Kapiteln zusammengefaßt: bei Bedarf wird auf die daraus abgeleiteten Formeln verwiesen. Das Fürthsche Buch wird auch den Chemiker, der sich seinen Inhalt aneignet, in den Stand setzen, der Entwicklung der modernen Physik mit Verständnis zu folgen.

A. Tian, Notions Fondamentales de Chimie Générale et de Physico-Chimie. 316 Seiten. Verlag von Masson et Cie., Paris 1935. Preis brosch. fr 35.—.

Das vorliegende Buch ist in erster Linie zur Einführung von Studenten in die allgemeine und physikalische Chemie bestimmt. Es bringt den üblichen Stoff in klarer und knapper Zusammenstellung unter Berücksichtigung auch der neueren Entwicklung. Im Vergleich mit der Darstellung in ähnlichen deutschen Büchern treten mathematische Überlegungen weitgehend zurück.

E. Haschek und M. Haitinger, Farbmessungen. Theoretische Grundlagen und Anwendungen. 86 Seiten. Verlag von Emil Haim & Co., Wien und Leipzig 1936. Preis geh. RM 5.—.

So häufig Farbmessungen ausgeführt und Angaben über Farbtöne gemacht werden, so verhältnismäßig unbefriedigend ist vielfach die Behandlung der theoretischen Grundlagen dieser Messungen und die exakte

Festlegung der einzelnen Farbtöne. Die Verfasser haben auf der Grundlage der Young-Helmholtzschen Theorie einen sehr dankenswerten Überblick über die feststehenden Ergebnisse der physikalischen Forschung und über die einzelnen Meßverfahren gegeben. Es wäre zu wünschen, daß das Buch weitgehend benutzt würde und auch dazu beitrüge, eine größere Klarheit und Exaktheit in die analytischen Angaben über Farbmessungen zu bringen.

L. Kofler, Adelheid Kofler und A. Mayrhofer, Mikroskopische Methoden in der Mikrochemie. 134 Seiten. Verlag von Emil Haim & Co., Wien und Leipzig 1936. Preis geb. RM 10.80.

Den Bemühungen der Mikrochemiker ist es gelungen, auch die physikalischen Prüfungen, wie Schmelzpunktsbestimmung, Sublimation und krystalloptische Untersuchungen zu äußerst zuverlässig und bequem durchführbaren Mikromethoden umzugestalten. Der Vorteil durch Substanz- und oft auch Zeitersparnis liegt auf der Hand. Wenn noch nicht allgemeiner von diesem Arbeitsverfahren Gebrauch gemacht wird, so ist das bisher wohl besonders auch auf das Fehlen eingehender Arbeitsvorschriften zurückzuführen. Diese sind nun im vorliegenden Buche von berufenster Seite auf Grund eingehender und langjähriger Erfahrungen zusammengestellt, so daß es nunmehr in jedem Laboratorium, wo die notwendigen Einrichtungen zur Verfügung stehen, leicht möglich ist, sich dieser so sehr vorteilhaften Arbeitsweise zu bedienen.

G. Wünsch und H. Rühle, Meßgeräte im Industriebetrieb. 315 Seiten. Verlag von Julius Springer, Berlin 1936. Preis geb. RM 26.70.

Die immer fortschreitende Ordnung und Rationalisierung der technischen Arbeit und die Erkenntnis der Tatsache, daß die Wirtschaftlichkeit der technischen Arbeit nur gesichert ist, wenn allen Verlustquellen auf das Sorgfältigste nachgegangen wird, haben, abgesehen von anderen Ursachen, die Meßtechnik außerordentlich vervollkommnet. Die Verfasser des vorliegenden Buchs weisen daher mit Recht darauf hin, daß das Gebiet eine Sonderdarstellung erfordert. Sie geben zunächst eine Darstellung der allgemeinen Grundlagen und besprechen dann die in Betracht kommenden Verfahren und Apparatetypen. Der zweite Teil des Buches ist nach den zu messenden Größen angeordnet, so daß nacheinander die Messung des Drucks, der Temperatur, der Mengen strömender Stoffe, der Größe von Behältern und der Zusammensetzung von Gasen eingehend behandelt wird.

P. Goerens, Einführung in die Metallographie. 6. Auflage. 392 Seiten. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle (Saale) 1932. Preis geb. RM 17.—.

Die Goerenssche Einführung in die Metallographie hat nunmehr schon einer ganzen Generation von Chemikern und Metallographen wertvolle Dienste geleistet. Entsprechend den mancherlei Fortschritten, die das letzte Jahrzehnt gerade auf dem Gebiet der ternären Zustandsdiagramme gebracht hat, ist der Inhalt verhältnismäßig weitgehend ergänzt und umgestaltet, auch sind die Angaben über Apparate vielfach

abgeändert und verbessert. Ob das neu aufgenommene, recht kurze Kapitel über die Werkstoffuntersuchung durch Röntgenstrahlen wirklich eine Bereicherung des Buches bedeutet, mag dahingestellt bleiben. Es bringt kaum mehr als ein elementares Physikbuch, ermöglicht aber immerhin das Verständnis dafür, wie diese Untersuchungen überhaupt ausgeführt werden. Die Ausführung der fast 500 Abbildungen verdient ein besonderes Lob.

O. Bauer, O. Kröhnke, G. Masing. Die Korrosion metallischer Werkstoffe. Band I. Die Korrosion des Eisens und seiner Legierungen. 560 Seiten. Verlag von S. Hirzel, Leipzig 1936. Preis geb. RM 39.—.

Die nach und nach Allgemeingut gewordene Erkenntnis von der außerordentlichen wirtschaftlichen Bedeutung der Korrosionsvorgänge hat zwar zu einigen monographischen Darstellungen, aber noch nicht zu einer systematischen Behandlung des ganzen Gebiets geführt. Diese vielfach empfundene Lücke soll das neue Werk ausfüllen, zu dessen Bearbeitung sich eine ganze Reihe von auf dem Korrosionsgebiet besonders erfahrenen Forschern zusammen gefunden hat. Der vorliegende Band bringt zunächst eine ausführliche Theorie der Korrosion von G. Masing, es folgt dann eine sehr eingehende Behandlung der Korrosion des Eisens durch C. Carius und E. H. Schulz. Hieran schließen sich eine kurze Behandlung der Stähle mit erhöhtem Rostwiderstand durch K. Daeves und ein Abschnitt über die säure- und zunderbeständigen Eisenlegierungen von E. Houdremont und H. Schottky. In allen Abschnitten kommen Theorie und praktische Erfahrung jeweils zu ihrem vollen Recht. Die reiche (auch die ausländische) Literatur wird eingehend berücksichtigt, so daß kaum noch jemand über Korrosionsfragen arbeiten wird, ohne das vorliegende Buch zu benutzen.

E. A. Dreyer und W. Schnoor, Friedr. Vieweg & Sohn in 150 Jahren deutscher Geistesgeschichte 1786—1936. 260 Seiten. Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn A.-G., Braunschweig 1936.

Wenn auch an dieser Stelle gern und dankbar auf die anläßlich des 150jährigen Jubiläums des Viewegschen Verlags erschienene Darstellung der Geschichte des Hauses Vieweg hingewiesen wird, so ist das einmal in den jahrzehntelangen Beziehungen begründet, die die früheren Herausgeber unserer Zeitschrift mit diesem Verlag verbanden, dann aber auch durch das allgemeine Interessante, was jeder Chemiker in diesem Buche findet. Der Abschnitt Chemie ist von W. A. Roth bearbeitet und zeigt deutlich, wie sehr die Entwicklung auch der Chemie durch die verständnisvolle und hingebende Mitarbeit des Verlegers gefördert worden ist.

L. Fresenius.

Wasserbestimmung. Eine spezifische quantitative Schnellmethode für die Bestimmung des Wassergehaltes in organischen Flüssigkeiten haben D. M. Smith und W. M. D. Bryant[1])

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 841 (1935).

ausgearbeitet. Sie beruht auf der quantitativen Umsetzung von Acetylchlorid in Gegenwart von Pyridin (Acetylpyridinchlorid) mit Wasser gemäß der Reaktionsgleichung:

$$C_5H_5N < \begin{matrix} COCH_3 \\ Cl \end{matrix} + H_2O = C_5H_5N \,.\, HCl + CH_3COOH,$$

wobei je Mol. Wasser zwei Mol. zweier titrierbarer Säuren, von denen die eine als Pyridinsalz vorliegt, entstehen. Diese Reaktion ist spezifisch für Wasser, der Fehler beträgt nur etwa $\pm 1\%$. Die Herstellung des Reagenses geschieht wie folgt.

1,5 Mol. (etwa 118 *ccm*) Acetylchlorid werden mit Toluol auf 1 *l* verdünnt. 10 *ccm* dieser Lösung werden in einen 250 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben einpipettiert, die Lösung wird mit Eis gekühlt. Nun läßt man 2 *ccm* Pyridin zulaufen, worauf sich eine Suspension von Acetylpyridinchlorid bildet. Hierzu gibt man die zu prüfende Lösung, wobei nur etwa zwei Drittel des Reagenses verbraucht werden sollen. Nach kräftigem Schütteln des verschlossenen Kolbens bei Raumtemperatur ist die Umsetzung beendet, das überschüssige Reagens wird durch allmähliche Zugabe von 25 *ccm* wasserfreiem Äthylalkohol gemäß der Gleichung

$$C_5H_5N < \begin{matrix} COCH_3 \\ Cl \end{matrix} + C_2H_5OH = C_5H_5N \,.\, HCl + CH_3COOC_2H_5$$

gebunden, wodurch eine klare Lösung erzielt wird. Nach 10 Minuten langem Stehen titriert man die Lösung mit 0,5 n-Natronlauge gegen Phenolphthalein als Indikator. Ein etwaiger Wassergehalt der Reagenzien wird durch einen Blindversuch ermittelt. Nach dieser Methode können Wassergehalte bis herab zu 2 *mg* bestimmt werden. Nicht anwendbar ist die Methode bei Anwesenheit von Ameisensäure, die sich bei Zugabe des Reagenses unter Bildung von Kohlenoxyd zersetzt, größere Mengen von Aldehyden sowie Triäthylamin stören etwas, während Fettsäuren unschädlich sind.

Ein neues maßanalytisches Verfahren zur Bestimmung des Wassergehaltes von flüssigen und festen Körpern, das ursprünglich nur für die Wasserbestimmung in flüssigem Schwefeldioxyd entwickelt worden ist, hat K. Fischer[1]) mitgeteilt. Es beruht auf der Oxydation von Schwefeldioxyd durch Halogene in Gegenwart von Wasser zu Schwefelsäure gemäß der Reaktionsgleichung:

$$2\,H_2O + SO_2 + J_2 = H_2SO_4 + 2\,HJ,$$

wobei die Reaktion zweckmäßig in Gegenwart von Anilin oder Pyridin durchgeführt wird, um den gebildeten Jodwasserstoff und die Schwefelsäure zu binden.

Die für die Bestimmung notwendige Lösung wird wie folgt hergestellt: Methylalkohol wird einige Zeit mit frisch entwässertem Kupfersulfat ausgeschüttelt und destilliert; Pyridin läßt man einige Stunden mit gepulvertem Calciumhydrid stehen und destilliert es dann ebenfalls ab. Zur Anwendung gelangen daraufhin 790 *g* Pyridin, 192 *g* flüssiges Schwefeldioxyd und 254 *g* Jod, die in 5 *l* wasserfreiem Methanol gelöst werden.

[1]) Angew. Chem. 48, 394 (1935).

Diese Menge ist 36 *g* Wasser äquivalent, d. h. 1 *ccm* der Lösung entsprechen etwa 7,2 *mg* Wasser. Die Lösung wird zu dem zu untersuchenden Produkt zugegeben, bis ein scharfer Farbumschlag durch Eintritt der Braunfärbung erhalten wird. Die Einstellung der Titrationslösung erfolgt mit reinem Wasser. Die Bestimmungen werden dabei in möglichst kleinen Gefäßen (100 *ccm*-Erlenmeyerkolben) durchgeführt, um eine Adsorption von Luftfeuchtigkeit tunlichst zu vermeiden, aus dem gleichen Grunde soll die Titration möglichst schnell durchgeführt werden.

Die Reaktion ist dabei so empfindlich, daß eine zu Ende titrierte Probe, die ein deutlich braunes Aussehen hat, bei leichtem Anblasen mit Atemluft gegen den Flaschenhals sofort wieder nach Gelb umschlägt, so daß die Zugabe eines besonderen Indikators nicht notwendig ist. Bei einem längeren Aufbewahren nimmt der Titer der Jodlösung trotz guten Verschlusses der Flasche langsam ab, da eine langsame Substitution von Wasserstoff durch Jod eintritt. In einer Bürette kann die Lösung jedoch innerhalb eines Tages ohne erneute Titereinstellung verwendet werden, wenn die Bürette mit einem Phosphorpentoxydröhrchen gegen Luftfeuchtigkeit geschützt ist.

Zur Wasserbestimmung in festen Körpern wägt man 0,1—0,5 *g* in ein trockenes kleines Erlenmeyerkölbchen ein. Die Substanz wird mit 5—10 *ccm* wasserfreiem Methylalkohol aufgeschlämmt; dann titriert man auf Braunfärbung, zieht von dem erhaltenen Wert den Verbrauch bei einem Leerversuch ab und kann daraufhin ohne weiteres den Prozentgehalt der Substanz an Wasser berechnen. Dunkel gefärbte Stoffe, wie dunkle Öle, werden zur Wasserbestimmung zunächst 2mal mit dem gleichen Volumen wasserfreiem Methylalkohol ausgeschüttelt; daraufhin wird der Alkohol titriert. Andere wasserentziehende Flüssigkeiten, wie Aceton usw., sind hierfür ebenso brauchbar. Nicht anwendbar ist jedoch die Methode bei Stoffen, die unmittelbar mit elementarem Jod reagieren.

Vergleichende Wasserbestimmungen nach dieser neuen Methode sowie nach der Calciumhydridmethode ergaben beispielsweise folgende Werte:

Substanz	Maßanalytisch gefunden Vol.-% H_2O	Mit Calciumhydrid gefunden Vol.-% H_2O	Berechnet Vol.-% H_2O
SO_2 flüssig	0,012	0,012	—
Benzol-Schwefeldioxyd 75:25	0,031	0,030	0,033
Benzol-Schwefeldioxyd 25:75	0,017	0,015	0,020
Aceton (mit abgemessener Wassermenge versetzt) .	0,250	geht nicht	0,249
Methylalkohol (mit abgem. Wassermenge versetzt) .	1,05	geht nicht	1,05

Substanz	Maßanalytisch gefunden Gew.-% H_2O	Trockenschrank 120° Gew.-% H_2O	Berechnet Gew.-% H_2O
Bleicherde	15,6	15,5	—
Bleicherde, getrocknet, . .	1,6	—	—
Calciumcarbonat	0,23	0,24	—
Kupfersulfat ($CuSO_4 . 5\,H_2O$)	28,6 (bezogen auf $CuSO_4 . H_2O$)	28,6 (bezogen auf $CuSO_4 . H_2O$)	28,9 (bezogen auf $CuSO_4 . H_2O$)

Die konduktometrische Bestimmung des Wassergehaltes in Aceton wird nach einer Mitteilung von E. Sommer[1]) zweckmäßig wie folgt durchgeführt. In einem Vorversuch wird zunächst mittels einer Leitfähigkeitsbestimmung der ungefähre Wassergehalt der Lösung nach Auflösen von 0,15% Harnstoffnitrat bestimmt. Je nach dem erhaltenen Wert sättigt man 50 *ccm* des wasserhaltigen Acetons bei 20° mit einem Elektrolyten, und zwar von 0—14% Wassergehalt mit Kaliumbromid, von 14—25% mit Kaliumchlorid, von 24—36% mit krystallisiertem Bariumchlorid, von 36—60% mit Kaliumbromat, von 59—77% mit Natriumoxalat und von 77—100% mit saurem Kaliumtartrat und bestimmt durch Leitfähigkeitsmessung den Wassergehalt. Eichkurven für diese Salze sowie für Kaliumsulfat, Lithiumcarbonat und Calciumsulfat findet man in der Originalarbeit. Um Verdunstungsverluste des Acetons auszuschließen, muß man die Messung schnell durchführen.

Für die Feuchtigkeitsbestimmung in Samen, Saatmehl und Ölkuchen haben P. Saitschenko und B. Rshechin[2]) die Anwendung des refraktometrischen Verfahrens in folgender Ausführungsform empfohlen. 2 *g* der zerkleinerten Probe werden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit mit 5 *ccm* destilliertem 92,5%igen Glycerin oder Dynamitglycerin 5 Minuten lang verrieben. Anschließend wird die Refraktionsänderung des Glycerins bestimmt.

Eine Methode für die Bestimmung des Wassergehaltes in Rohschwefel, der bei nassen Entschwefelungsverfahren von Naturgas oder von Steinkohlendestillationsgas mit etwa 60% Wassergehalt anfällt, hat L. Shnidman[3]) angegeben. Untersuchungen über die höchstzulässige Trocknungstemperatur von wasserhaltigem Rohschwefel, bei der noch keine Sublimation von Schwefel eintritt, ergaben, daß diese 47 $\pm 2^0$ nicht überschreiten darf. Besser geeignet als die direkte Trocknung ist jedoch folgende Methode:

25 *g* Rohschwefel werden mit 150 *ccm* Gasöl und 150 *ccm* Benzin in einer Kupferblase, deren Ableitungsrohr seitlich in einen Rückflußkühler mit darunter angeordnetem graduierten Meßrohr einmündet, zum Sieden erhitzt. Die Destillation des Öldampf-Wasserdampf-Gemisches

[1]) Chem. Obzor **9**, 188 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2569 (1935). — [2]) Öl- u. Fett-Ind. (russ.) **10**, 60 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 151 (1935). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 246 (1935).

wird so lange fortgesetzt, bis in dem Meßrohr das kondensierte Wasservolumen im Verlauf von 30 Minuten keine Vergrößerung mehr zeigt. Vergleichsuntersuchungen nach dieser neuen Methode sowie nach der durch Trocknung bei 47° zeigten vollkommene Übereinstimmung der Ergebnisse.

Über die kritischen Feuchtigkeitsgehalte eines Materials in Verbindung mit Untersuchungen der Beziehungen zwischen Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten und Feuchtigkeitsgehalt des Stoffes hat A. Lykow[1]) berichtet. Als der erste kritische Feuchtigkeitsgehalt eines Stoffes (hygroskopischer Punkt) wird der Feuchtigkeitsgehalt bezeichnet, bei dessen Erreichen die Trocknungsgeschwindigkeit abnimmt und die Temperatur ansteigt, d. h. also der Dampfdruck über dem Stoff niedriger wird als der seiner Temperatur entsprechende Sättigungsdruck. Bei einem zweiten kritischen Punkt tritt daraufhin eine Richtungsänderung der Kurve Temperatur — Feuchtigkeit und ein scharfes Zurückgehen der Trocknungsgeschwindigkeit ein. Bei Untersuchungen eines Ziegeltones wurde ferner festgestellt, daß der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient bis zum ersten kritischen Punkt praktisch konstant bleibt, dann allmählich ansteigt und beim zweiten kritischen Punkt sein Maximum erreicht.

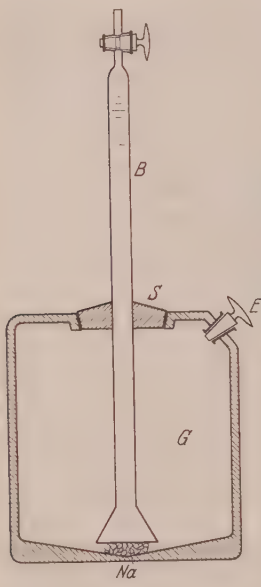


Abb. 29.

Für die Bestimmung des Wassergehaltes von Benzin hat M. Cords[2]) die Verwendung eines Gerätes der in Abb. 29 abgebildeten Form vorgeschlagen. Dieses besteht aus einer unten trichterförmig erweiterten Glashahnbürette B mit Schliff S, sowie einem Glasbehälter G mit spitz zulaufendem Boden, einer Einfüllöffnung E, sowie einer Öffnung zum Einsetzen der Bürette. Bei der Durchführung einer Wasserbestimmung legt man auf die Mitte des Behälterbodens ein Stück Natrium oder Natriumdraht, setzt die Bürette ein, gibt durch E vorsichtig etwas wasserfreies Benzin zu, saugt dieses in die Bürette bis zu dem Hahn, füllt durch E etwa 1 *l* des zu untersuchenden Benzins ein, schließt E und läßt das Gerät 2 Tage stehen. Aus dem gebildeten Wasserstoff, der sich in B sammelt, kann daraufhin der Wassergehalt berechnet werden. Die Methode kann auch bei Äther und anderen Flüssigkeiten angewendet werden, unter der Voraussetzung, daß diese nicht mit Natrium reagieren.

Im Anschluß daran hat Scheer[3]) darauf hingewiesen, daß das Natrium besser durch Calciumhydrid ersetzt wird, das viel rascher reagiert

[1]) Chimstroi (russ.) **6**, 293 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2703 (1935). — [2]) Chem. Ztg. **59**, 288 (1935). — [3]) Chem. Ztg. **59**, 479 (1935).

und das doppelte Volumen Wasserstoff entwickelt. Ferner muß bei der Ablesung des gebildeten Wasserstoffvolumens der Partialdruck des Benzins berücksichtigt werden. H. Brückner.

Mikrochemie[1]. *Elektrolyse.* A. Schleicher[2]) setzt seine Versuche über einen mikroqualitativen Trennungsgang mittels Elektrolyse und Spektrographie[3]) fort. 1. Er tränkt ein Filter mit Lösungen von Fe, Cr, Al, den Erdalkalien, Mg oder Alkalien oder erzeugt auf dem Filter die entsprechenden Fällungen und funkt dann mit Hochfrequenzfunkenstrecke ab. 2. Außer den bisher verwendeten Niederschlagselektroden von 33 *qcm* (mittlere Erfassungsgrenze der wichtigsten Metalle zwischen 100 und 10 γ) werden solche von 3,3 *qcm* mit 10—1 γ Erfassungsgrenze und von rund 0,05 *qcm* (1 bis 10^{-4} γ Erfassungsgrenze) angewendet.

Gasanalyse. Die Mikroanalyse von Wasserstoff, Kohlenoxyd, Chlorwasserstoff und Ammoniak nach Fr. E. Blacet und G. D. Mac Donald[4]) bildet eine Weiterentwicklung der Methoden von Fr. E. Blacet und Ph. A. Leighton[5]) und von Fr. E. Blacet, G. D. Mac Donald und Ph. A. Leighton[6]). Apparative Neuerungen: 1. Transportgefäß für Gasproben: Eine runde eiserne pneumatische Wanne (2 *cm* Durchmesser, 1 *cm* tief) ist an einem verstellbaren Eisenarm eines kleinen Stativs angeschweißt und kann in den Hg-Behälter des Analysenapparates[6]) (Abb. 30) eingesenkt werden. Ein zweiter solcher Arm trägt eine waagrechte Stahlfederklammer D, in die man die Gasbehälter seitlich einschiebt[7]). 2. Zur Einstellung gewünschter Gastemperatur: Gasbehälter H ist in Normalstellung über dem Hg-Behälter des mikroanalytischen Apparates dargestellt. C ist ein oben offenes Kupfergefäß, dessen Boden eine zentrale, oben abgerundete, cylindrische Einstülpung besitzt (1,5 *cm* Durchmesser, 2,5 *cm* Tiefe), in die der Gasbehälter knapp hineinpaßt. So bildet C nach oben einen Hohlraum von rund 1,5 *cm* Durchmesser und 2,5 *cm* Tiefe mit ringförmigem Unterteil. C kann entweder aus einem massiven Stab gedreht oder in Stücken hergestellt und mit Silber gelötet sein. Es ist mit dünner Glimmerschicht, elektrischer Heizwicklung B und Asbestpackung A umwickelt. F nimmt

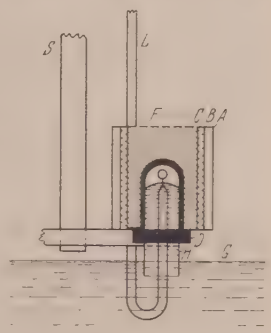


Abb. 30.

[1]) Fortsetzung des Berichtes in Heft 1/2 dieses Bandes. Vergl. diese Ztschrft. **105**, 40 (1936). [2]) Angew. Chem. **47**, 405 (1934). [3]) Angew. Chem. **45**, 244 (1932); vergl. diese Ztschrft. **91**, 210 (1933). [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 334 (1934). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **3**, 266 (1931); vergl. diese Ztschrft. **96**, 361 (1934). [6]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 272 (1933); vergl. diese Ztschrft. **99**, 316 (1934). — [7]) Ähnliche Anordnungen von H. F. Pierce, J. S. Friedenwald und D. Freeman, Americ. Journ. of Physiol. **104**, 553 (1933). J. S. Swearingen, O. Gerbes und E. W. Ellis, Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 369 (1933); vergl. diese Ztschrft. **99**, 317 (1934).

rund 2,5 *ccm* einer festen Substanz von definiertem Schmelzpunkt (F. P.) auf. — Im Betrieb wird die Gasprobe und das Absorbens wie gewöhnlich eingeführt. Dann wird C über den Gasbehälter geschoben und der elektrische Strom eingeschaltet. Ist die Hauptmenge des Stoffes in F geschmolzen, so wird die Heizung unterbrochen (Skizze im Original).

Methoden: 1. Wasserstoff[1]) (z. B. im Laufe photochemischer Untersuchungen zu bestimmen): Prinzip: Man führt ein gleichzeitig oxydierendes und trocknendes Agens in die Gasprobe ein, um die Bildung eines Gleichgewichtes zu verhindern. — Ausführung: Man schmelzt zuerst CuO in der Platinöse vor dem Gebläse und tupft die geschmolzene Masse auf eine ungefähr gleiche Menge möglichst carbonatfreien Ätzkalis. Nach dem Erkalten muß eine glatte, dunkelblaue Perle entstehen, mit der man die Gasprobe erhitzt. Volumabnahme — H_2-Menge in der Probe. Gesamtdauer der Bestimmung höchstens 15 Minuten. Es wurden bekannte Gemenge von Wasserstoff mit Stickstoff, Butan und Methan mit einem Durchschnittsfehler von 0,15% bestimmt. Heizsubstanz Blei: $K_2Cr_2O_7$ ist weniger empfehlenswert, insbesondere in großer Höhe über dem Meere.

2. Kohlenoxyd kann neben CH_4 und Homologen ebenso wie H_2 oxydiert werden. Badflüssigkeit Blei. Fehler 0,09%. Die Entfernung von CO neben H_2 bei niedriger Temperatur gelingt nur nach der Ag_2O-Methode[2]).

3. HCl-Gas kann a) nach der für CO_2 beschriebenen Methode[3]) absorbiert werden, b) mittels konz. Kalilauge in Sinterglasperle[4]). Der Wasserdampfdruck über diesem Reagens ist zu vernachlässigen. Nach beiden Methoden genügen für die Absorption 2 Minuten. b) ist vorzuziehen. Mittlerer Fehler 0,05%.

4. Ammoniak wird entweder mit befeuchteter P_2O_5-Perle (Blacet und Leighton, a. a. O.) absorbiert oder mit konz. Schwefelsäure in Sinterglas. Beide Modifikationen liefern sehr rasch konstante Absorptionswerte. Gleichwohl zeigen künstliche Gemische von NH_3 und N_2 oder H_2 immer zu hohe NH_3-Gehalte, was nicht an Unreinheiten der Gase liegt. Durchschnittsfehler 0,25%.

Das absolute Volumen von Gasproben ist nicht so genau bestimmbar wie die prozentuale Zusammensetzung. Unter Benutzung der Daten der Verfasser und ihrer Bürette (Capillarlumen 0,52 *mm*) würde eine negative Korrektur von 1,8% eine Wiedergabe des (abs.) Gasvolumens auf $\pm 0{,}5\%$ ermöglichen. Weiteres Bürettenlumen als 0,7 *mm* empfiehlt sich nicht. — Ein Gemisch konnte in dieser Reihenfolge getrennt werden:

$$H_2O,\ CO_2,\ C_2H_4,\ O_2,\ CO,\ H_2,\ CH_4,\ C_2H_6,\ N_2.$$

Schmelzpunkt. Sublimation. Den Mikroschmelzpunktsapparat von

[1]) Die Methode von Blacet und Leighton (a. a. O.) ist nicht genau genug, um kleine H_2-Mengen neben mehreren gesättigten Kohlenwasserstoffen zu bestimmen. — [2]) Siehe Fr. E. Blacet, D. Mac Donald und Ph. A. Leighton, a. a. O. — [3]) Siehe Blacet und Leighton, a. a. O. — [4]) Analog der Äthylenbestimmung von Blacet, Mac Donald und Leighton, a. a. O.

L. Kofler und H. Hilbck[1]) vereinfachte L. Kofler[2]), indem er das Thermoelement durch ein Thermometer ersetzte. Der Apparat unterscheidet sich von seinem Vorgänger hauptsächlich in folgendem: Die Glasplatte ist am Rand mattiert. Das Thermometer, mit oben offener Metallschutzhülse über dem freien Ende, steckt in einer seitlichen Bohrung der Heizplatte. Der Apparat, mit Füßchen aus Vulkanfiber, läßt sich auf dem Objekttisch eines (Polarisations)-Mikroskops festklemmen. Brauchbar sind nur Objektive mit freiem Objektabstand von über 6 *mm*. Mikro-F.P.-Bestimmung am besten bei 60facher Vergrößerung. Für 220fache Vergrößerung wird ein Tubusansatz verwendet. Zur Eichung des anfangs skalenlosen Thermometers schmelzt man auf dem Apparat Substanzen von scharfem, genau bekanntem Schmelzpunkt. Der Endpunkt des Hg-Fadens im Augenblick des Schmelzens der Substanz wird auf dem Thermometer angestrichen. Auf Grund mehrerer solcher Marken läßt man auf dem Thermometer eine gewöhnliche Temperaturskala anbringen. Die Temperatur kann selbst im Bereich des Schmelzpunktes um 4°/Minute steigen, ohne daß die Genauigkeit leidet. Man kann auch verkürzte Thermometer anwenden, am besten eines von 25–200° und ein zweites von 190–350° (2 Photographien im Original).

Der Apparat eignet sich außerdem sehr gut zur Mikrosublimation unter dem Mikroskop, was R. Fischer[3]) in seinem Bericht Apparate und Methoden der Mikrosublimation u. a. beschreibt. Von den Apparaten seien hervorgehoben:

Der abgeänderte Sublimationsapparat von R. Fischer[4]) (Zeichnung im Original) enthält 6 Löcher mit Stufen, Breite 1,5–40 *mm*, Tiefe $^1/_3$–12 *mm*, außerdem 4 stufenlose Löcher, Durchmesser 7–19 *mm*, Tiefe $^1/_3$–12 *mm*. Hierzu gehören einige Hilfsgeräte, z. B. Asbestplatten verschiedener Dicke, Größe und Lochanzahl. In die 3- und 6 *mm*-Löcher werden passende Glasschälchen eingesetzt, die über die Plattenoberfläche nicht vorragen dürfen. Die Sublimate schlagen sich auf runden Deckgläsern nieder (Handelsbezeichnung „a"). Bei Normaldruck kann man auch halbierte oder quadratische Objektträger verwenden. Glasringe verschiedener Höhe vom Durchmesser der runden Deckgläser. — Mikrobecher oder abgeschnittene Probiergläser für die tieferen Löcher. — Auf die auf die Plattenmitte aufzulegenden Objektträger ist ein 0,2–0,5 *mm* dicker, 2–3 *mm* breiter Glasstreifen mit Loch von 15–18 *mm* aufgekittet. Durch Bedecken eines solchen Objektträgers mit einem gleich großen entsteht eine Sublimationskammer. Zur Wärmeisolation werden diese Objektträger mit dicken Asbestplatten, zur Kühlung mit einem Glaskühler bedeckt.

Heizung mit Gas, besser elektrisch. Automatische Temperaturregelung für mehrtägige Einhaltung einer Temperatur: In der Heizdose

[1]) Mikrochemie **9**, 38 (1931); vergl. diese Ztschrft. **90**, 73 (1932); **99**, 360 (1934). — [2]) Mikrochemie **15**, 242 (1934). Ausgeführt von Mechaniker Schennach, Physiolog. Institut, Univ. Innsbruck. — [3]) Mikrochemie **15**, 247 (1934). — [4]) Mikrochemie **10**, 409 (1932); vergl. diese Ztschrft. **98**, 158 (1934).

unterhalb der Platte liegen zwei getrennt voneinander arbeitende Heizspulen. Die eine erwärmt bis höchstens etwa 20° unterhalb der gewünschten Temperatur. Die zweite Spule heizt bis zum verlangten Punkt und wird gesteuert durch ein zwischen Heizdose und Platte angebrachtes, Hg-gefülltes Glasgefäß, an das eine rechtwinklige Capillare angeschmolzen ist. Am Knie der Capillare ist ein Pt-Draht eingeschmolzen. Von oben reicht in die Capillare ein verschiebbarer Draht, der, mit der Hg-Kuppe in Berührung gebracht, durch eine entsprechende Relaisschaltung den Strom in der gesteuerten Spule unterbricht. Ein angeschlossener kleiner Transformator schwächt Öffnungs- und Schließungsfunken ab. Der Draht ist in der Capillare für einen Temperaturbereich von 20—300° um 9—10 *cm* verschiebbar. Er oder seine Verschiebungsvorrichtung ist entweder in *mm* oder nach der Eichung in °C eingeteilt. Zur Innehaltung einer bestimmten Temperatur stellt man zuerst die Widerstände ein: 1. den nichtgesteuerten derart, daß die gewünschte Temperatur auf keinen Fall erreicht werden kann, 2. den der gesteuerten Spule derart, daß etwas mehr Strom durch jene Spule geht. Schließlich wird der Draht in der Capillare in die durch Eichen[1]) bestimmte, richtige Stellung gebracht.

Der Apparat gestattet vergleichende Untersuchungen und ein Arbeiten im Vakuum (auch unter Kühlung), aber nicht unter gleichzeitiger mikroskopischer Betrachtung. Durch Auflegen eines Glas- oder Asbestblättchens kann man die Temperatur des Rezipienten erhöhen.

Fischer beschreibt einen kleinen, für Schülerübungen geeigneten, mit Mikrobrenner geheizten Sublimationsblock.

Sublimation unter dem Mikroskop erfordert einen Mikro-F.P.-Apparat (Kofler-Hilbck oder Kofler, a. a. O.). Diese Technik wird durch Auflegen eines Sublimationsblocks von 4 *cm* Durchmesser auf die Mitte der Heizplatte stark verbessert (Abb. im Original). Durch die Blockachse geht meist eine 2 *mm*-Bohrung für den Durchtritt des Lichtes; ein auf der Unterseite eingekittetes dünnes Glasplättchen dient als Abschluß für eine etwaige Vakuumsublimation. Man verwendet meist 4 Blöcke; Dicke und Löcher sind verschieden (siehe Original). 1 und 4 werden durch Auflicht beobachtet, 2 und 3 sind zentral gebohrt (gegebenenfalls 4). Mit Hilfe dieser Blöcke sind ausführbar: 1. Sublimation bei mikroskopischer Betrachtung und Atmosphärendruck mit verschiedenem Abstand. Vorher Abdunsten wie bei R. Fischer[2]). Man kühlt mittels durchlochter, mit Wasser oder Alkohol befeuchteter Filtrierpapierscheibchen (14 *mm* Außendurchmesser). Wird ein gläserner Wasserkühler verwendet, so entfernt man Mikroskoptubus samt Zahnstange. 2. Vakuumsublimation mit Mikrovakuumglocke[3]) (direkt auf den Sublimationsblock aufschleifbar). Zur Erzielung eines größeren Abstandes setzt man einen Glasring auf, legt auf diesen zuerst das Deckglas und verwendet die hohe Vakuumglocke ohne planparallele Platte. Man kann auch Blöcke verwenden, die mittels eines Armes auf der Heizplatte auf-

[1]) Zehn Fixpunkte genügen. — [2]) Mikrochemie **10**, 413 (1932); vergl. diese Ztschrft. **98**, 158 (1934). — [3]) L. Kofler und W. Dernbach, Mikrochemie **9**, 345 (1931); vergl. diese Ztschrft. **99**, 361 (1934).

schraubbar sind (Zeichnung im Original). — Um unter Kühlung im Vakuum zu sublimieren, wird der Tubus entfernt, die Vakuumglocke mit eingeschliffenem Kühler aufgesetzt und nicht mikroskopisch beobachtet. — Bei der Sublimation auf dem F.P.-Apparat kann bei Verwendung der Blöcke 1 und 2 die Glasscheibe noch aufgelegt werden. Bei dickeren Blöcken empfiehlt sich eine durchlochte Glasscheibe, in deren Öffnung der Block gerade hineinpaßt. Die Temperatur des Blocks ist bis etwa 200° praktisch identisch mit den Ablesungen des Thermometers (Millivoltmeters). Darüber hinaus ist der Höchstfehler 2—3°. Kleine Behelfe zum Sublimieren oder Umsublimieren werden im Original mitgeteilt.

Bei der Ausführung der Sublimation unterscheidet Fischer a) durch die Apparatur bedingte, b) nicht bedingte Möglichkeiten. Zu a): 1. Sublimationstemperatur. 2. Sublimationsabstand. 3. Sublimationsdauer. 4. Temperaturgefälle zwischen Sublimationsgut und Rezipienten (Deckglas). 5. Vakuum. — Allgemeine Regel: Schöne Krystalle erhält man durch Sublimation bei möglichst niedriger Temperatur, keinesfalls in der Nähe des F.P. Schwächere Kühlung kann durch Ventilator, bezw. durch Aufsetzen des Kühlers mit stehendem Wasser erfolgen. Sollte auch diese zu stark wirken, so wird durch Auflegen eines Uhrgläschens, Asbestscheibchens oder dergl. Wärme isoliert. Einzelheiten siehe im Original. Zur Sublimation muß man die Punkte 1—5 kombinieren, um die optimalen Bedingungen zu finden. Verträgt die Substanz nur einen beschränkten Temperaturbereich, so empfiehlt sich Hochvakuum. Manchmal, besonders bei schwerflüchtigen Stoffen, wird die Sublimation durch eine nicht ganz dichte Vakuumglocke (z. B. zwischengelegtes Haar) bei gleichzeitigem Saugen mit guter Pumpe gefördert.

Bei unbekannten Substanzen führt man die Sublimation zuerst unter gleichzeitigem Mikroskopieren, sehr langsamem Temperaturanstieg, möglichst starker Variierung der Sublimierhöhe bei gleicher Temperatur (am besten „große Platte") sowie des Temperaturgefälles aus. Man verwendet die Kühlvorrichtungen (gegebenenfalls Ventilator), dann Vakuum, mit dem alle vorher angestellten Versuche zu kombinieren sind.

Zu b). 1. Zustand des Sublimationsgutes: Man kann die Sublimation stark beschleunigen, wenn man die Lösung der Substanz in leichtflüchtigem Lösungsmittel in das Schälchen tropft. Das empfiehlt sich vor allem für die fraktionierte Sublimation[1]). Beschaffenheit des Rezipienten: 2. Von ihr hängt besonders die Darstellung bestimmter Krystallformen (vor allem für krystalloptische Untersuchung polymorpher Substanzen) ab[2]). Vorschriften zur Gewinnung stabiler oder metastabiler Krystalle sind schwer zu geben.

Bei Körpern, die schwer krystallisierbare Sublimate bilden, sind vor allem niedrige Temperatur und Vakuum anzuwenden.

[1]) Siehe R. Fischer, Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **67**, 161 (1934); vergl. diese Ztschrft. **101**, 64 (1935). — [2]) Siehe z. B. L. Kofler und Adelheid Kofler, Mikrochemie **9**, 45 (1931); R. Fischer und A. Kofler, Arch. der Pharm. **270**, 207 (1932).

Arbeitet man ohne Vakuum, so nimmt man kleinen Sublimationsabstand bei möglichst niedriger Temperatur. Tröpfchensublimate lassen sich oft durch Vorwärmen des neu aufzulegenden Deckglases vermeiden. Ist aber ein solches entstanden und wiederholtes Kratzen erfolglos, ja das Tröpfchensublimat zu dicht geworden, so sublimiert man bei geringem Abstand (rund 0,2 *mm*) und längerer Dauer auf ein zweites, wärmeisoliertes Deckglas, das auf wenige Grad unter der verwendeten Sublimationstemperatur erhitzt wird, und wiederholt das Kratzen („Umsublimieren"). Das Umsublimieren ist fallweise zu wiederholen. Andere Wege zur Krystallisation: 1. Das Deckglas wird mit dem Tröpfchensublimat nach unten über ein Loch der erwärmten Platte gelegt und bei einer Temperatur, die noch Krystallisation gestattet, zuweilen gekratzt. 2. Anhauchen, Betupfen mit Alkohol usw. (Photographische Tafel im Original).

Chemische Apparate und Laboratoriumsbehelfe. J. Winckelmann[1]) entwickelt seine Gelatineschicht-Tüpfelmethode[2]) weiter. 1. Besteht der Nachweis in einer lebhaften, gelösten Färbung, so verwendet man frisch bereitete Glyceringelatine, die das Reagens enthält: Das Probetröpfchen diffundiert zu einem Farbfleck. 2. Eine Substanz in sehr geringer Menge, die gute Krystalle oder eine farbige Fällung ergibt, tüpfelt man auf völlig aufgetrocknete Gelatine ohne Glycerin, aber mit Reagenszusatz[3]). 3. Um eine Probelösung möglichst hoher Konzentration herzustellen, erzeugt man z. B. einen Trockenrückstand von 1 *qmm* Fläche, auf den man 1 Tropfen aus einer Capillare von 0,3—0,4 *mm* Querschnitt fallen läßt. Nach Auflösung nimmt man diesen Tropfen mit einer Capillare von 0,1—0,2 *mm* Querschnitt auf und tüpfelt damit auf die Gelatine. 4. Von den aus 4 *mm*-Rohr gezogenen Capillaren benutzt man am besten die Stücke mit unausgezogenem Teil von 1—2 *cm* Länge und anstoßendem, 2—3mal so langen Capillarteil, dessen Ende ganz senkrecht abgeschnitten sein und senkrecht aufgesetzt werden soll. Nach der Reaktion läßt man das Präparat auftrocknen und kann den Reagensüberschuß durch Einlegen des Objektträgers in Wasser auswaschen. Die Capillaren werden in einem wassergefüllten Spitz- oder Reagensglas aufgehoben. 5. Der Inhalt der Capillaren wird durch Division von 706,86[4]) durch die empirisch ermittelte Steighöhe bestimmt. Nun wird für die Capillare die durchschnittliche Abnahme der Fadenlänge für 100 Tropfen bestimmt. Daraus ergibt sich das Volumen eines Tropfens. Beim Betüpfeln von Gelatine-Reagensplatten mit 0,01%igen Lösungen erhält man fast immer noch deutliche Färbungen, auch mit den feinsten Capillaren. So hergestellte Tropfen sind gleichmäßiger als solche aus Platinösen usw. und lassen sich aus freier Hand zu Hunderten ununterbrochen nacheinander aufsetzen. Man kann sofort beobachten und erhält nach dem Auftrocknen ein fertiges Dauerpräparat. 6. Für einen Objektträger 75 × 40 braucht man zum vollständigen Bestreichen (Rand ausgenommen) rund 10 Tropfen Gelatine, 10%ig; 1 Tropfen Reagens aus

[1]) Mikrochemie **16**, 203 (1935). — [2]) Mikrochemie **12**, 119 (1932); vergl. diese Ztschrft. **96**, 349 (1934). — [3]) Mikrophotographien im Original. — [4]) Berechnung im Original.

Augentropfer. Günstigste Verhältnisse für jedes Reagens sind auszuprobieren. 7. Bei Verdünnungen von 0,001—0,0001% werden gute Resultate nur mehr bei sehr wenig löslichem oder stark gefärbtem Reaktionsprodukt erreicht, so daß sich hier das „physikalische Entwicklungsverfahren" nach G. Kögel[1]) empfehlen würde.

Die von F. Emich[2]) nach dem Vorbild der Federwaage von E. Salvioni[3]) gebaute Mikro-Glasfederwaage gestaltete A. Friedrich[4]) zu einem widerstandsfähigeren Modell um (Zeichnung im Original). Eine Glaswand G ist auf einem Kästchen befestigt. Statt der Glasfeder ist ein 1 *mm* breites Stahlband in einer waagrechten Achse eingeklemmt, die G durchbohrt, und an deren Rückwand festgeschraubt ist. Die Schraube dient auch zur Nullpunktseinstellung. Das Leichtmetall-Wägeschälchen wird in eine kleine Schlinge des Stahlbandes eingehängt. Ein Maßstab ist im Bereiche der Federspitze an G angeschraubt (bei Paul Haack, Wien IX).

J. J. Manley[5]) suchte den Ursprung der Häutchen auf aufbewahrten Präzisionsgewichten und den Einfluß dieser Häutchen auf die betreffenden Massen festzustellen sowie Mittel zu finden, um die gewünschte Konstanz in den Massen von Gewichten zu erreichen, die eine Genauigkeit von 0,01—0,001 *mg* ermöglichen. Für die analytische Praxis ergibt sich aus diesen Versuchen 1., daß vergoldete Messinggewichte nach 56—89 Tagen „ideale Häutchengewichte" je *qcm*[6]) nach folgender Aufbewahrung zeigten: a) Glasdose mit Aluminiumdeckel, die innen mit Schellack gestrichen ist (Lackierung mit Hitze behandelt). b) Gehäuse und Deckel aus ungefüttertem Ebenholz. c) Gehäuse und Deckel aus altem, ungefütterten Elfenbein. d) Gehäuse und Deckel aus Messing, mit wieder gewaschenem, weißen Wollfilz gefüttert. Mit Leim eingeklebtes Filzfutter ist dagegen zu verwerfen[7]). 2. Ein wie oben ideal aufbewahrtes 200 *g*-Gewicht aus vergoldetem Messing erfährt beim Abwischen Veränderungen: Bleibenden Verlust (0,021 *mg*) durch Entfernung von Staub und sichtbaren Häutchen, Verletzung und zeitweilige Verkleinerung des normalen Häutchens, Abreiben von Metallteilchen. Der vorübergehende Verlust durch Auftriebsänderung infolge unvermeidlicher Temperaturerhöhung ist für quantitative Arbeiten praktisch zu vernachlässigen.

L. Dede[8]) berichtet über Versuche mit Normal- und Präzisionsgewichten aus Molybdän-Chromnickel. Zwei massive 20 *g*-Gewichte (Paul Bunge, Hamburg) aus Contracid B 7 M, einer vakuumgeschmolzenen Ni-Cr-Fe-Legierung mit 7% Mo, behielten ihre Gewichts-

[1]) Mikrochemie **10**, 452 (1932); vergl. diese Ztschrft. **94**, 122 (1933); siehe auch A. J. Velculescu, diese Ztschrft. **90**, 111 (1932). — [2]) Methoden der Mikrochemie in E. Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 3, S. 251 (1921). — [3]) Misura di masse comprese fra grammi 10^{-1} e grammi 10^{-6}, Messina (1906); vergl. auch diese Ztschrft. **43**, 633 (1904). — [4]) Mikrochemie **15**, 35 (1934). — [5]) Philos. Magazine [7]**16**, 489 (1933). Älteres Schrifttum im Original. — [6]) D. h. Mindestgewichte der Häutchen / *qcm*, die nur durch unvermeidliche Einwirkung der Atmosphärilien entstehen. — [7]) Da der Leim mineralsäurehaltig sein kann. — [8]) Heraeus, Vakuumschmelze 1923—1933, S. 81. Siehe auch Bureau of Standards, Journ. Franklin Inst. **214**, 594 (1932); vergl. diese Ztschrft. **97**, 340 (1934).

differenz von 0.01 *mg* bei Verwendung seit 1928 ohne Änderung des Aussehens bei. Sie wurden im Waagezimmer auf einer Glasplatte unter einer nicht aufgeschliffenen Glasglocke aufbewahrt. Bewahrt man das eine Gewicht in wasserdampfgesättigter Atmosphäre auf oder legt man es minutenlang in Wasser, so ändert sich die Gewichtsdifferenz nicht. Da die Dichte von B 7 M = 8.40 ist, können darauf die Korrekturtabellen für Messinggewichte ohne weiteres angewendet werden.

J. Donau[1] rüstete seine Mikrowaage[2]) dem Dauergebrauch entsprechend aus: Balken aus Hartaluminium, Grundplatte aus Schwarzglas, Arretierung wie bei einer Kuhlmannwaage. Der Zeiger besteht aus einem zu feiner Spitze ausgezogenen Glasröhrchen, das in einem Ansatz in der Balkenmitte mit Schellack festgekittet wird. Viele kleine Modifikationen, die Instandsetzung der Waage und die Prüfung ihrer Ausschläge betreffend, sind im Original verstreut. Zur Wägung werden die beiden runden Verschlußscheiben, die je eine Kreisöffnung an den Seitenwänden des Gehäuses abdichten, durch Drehung eines am Gehäuse befestigten Bügels mit beiden Händen gleichzeitig geöffnet. Die Wägeschälchen werden mit einem doppelarmigen Löffel befördert, dessen Stiel in einem längeren Glasrohr steckt. Mit dem linken Löffelarm hängt man das rechte Schälchen ein, mit dem rechten das linke. Nach Schließen der Öffnungen löst man die Arretierung langsam und betätigt die Ablesevorrichtungen. Beim darauffolgenden Arretieren ist ein Heben des Balkens streng zu vermeiden. Das rechte Schälchen wird nach dem Öffnen der Waage mit dem Löffel ausgehängt und außerhalb der Waage mit Substanz beschickt. Nun liest man zum zweitenmal ab. Eine Wägung dauert 15 Sekunden. Die Waage ist, einmal aufgestellt, unbegrenzt lange gebrauchsfähig. Auseinandernehmen und Putzen entfallen. Die Waage kann im Laboratorium in der Nähe des Arbeitstisches auf einer Konsolplatte aufgestellt werden.

H. Damianovich[3]) verwendet für seine Mikrowaage eine sehr widerstandsfähige Glasfadenaufhängung von 0.015—0.030 *mm* Stärke und eine Ablesevorrichtung, bestehend aus einem auf dem Drehzentrum sitzenden Spiegel, Skala und Lupe. Kreuz, Spiegel und Schälchen wiegen zusammen 0.28 *g*, der Balken ist 12 *cm* lang. Balken und Spiegel sind mit Mastix befestigt. Auf dieser Waage, die einfacher ist als die Quarzfadenwaage, kann man bis zu 3 *mg* auf 0.001 *mg* genau wägen.

Der Gasentwickler für die Mikrochemie von S. Sussman[4]) ist ein U-Trockenrohr, das bis zu einem Drittel beider Schenkel mit Glaskügelchen gefüllt wird. Auf diese wird in Schenkel I eine Schicht Glaswolle, eine zweite Schicht Kugeln und ein Stück FeS, $CaCO_3$ oder dergl. gelegt. Schenkel II wird mit Salzsäure beschickt. Das rechtwinklige Gaseinleitungsrohr ist capillar ausgezogen. Bei Nichtgebrauch ist der feste Gasbildner herauszunehmen. P. Haas.

(Der Bericht wird fortgesetzt.)

[1]) Mikrochemie **13**, 155 (1933). — [2]) J. Donau, Mikrochemie **9**, 1 (1931); Mikrochemie Emich-Festschrift, S. 39 (1930); vergl. diese Ztschrift. **99**, 362 (1934). — [3]) An. Inst. Investigac. cient. tecnol. **2**, 85 (1931); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 2454 (1934). — [4]) Journ. of chem. Education **11**, 375 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2714 (1934).

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Von

L. Fresenius. O. Frhr. v. Lupin.

Literatur. L. Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers. 24. Auflage, bearbeitet von H. Wieland. 425 Seiten. Verlag von Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1936. Preis RM 12.—.

Diese Neuauflage des „Gattermann" ist für den Analytiker deshalb von besonderer Bedeutung, weil der Abschnitt über organische Elementaranalyse weitgehend umgestaltet ist. An Stelle der alten klassischen Verbrennungsmethoden ist die im Münchener Laboratorium ausgearbeitete Halbmikroanalyse getreten. Nach diesen Verfahren können auf den Preglschen Grundlagen 20—30 mg Substanz für die einzelnen Analysen verwendet werden; es brauchen also nicht alle bei eigentlichen Mikroanalysen unerläßlichen Vorsichtsmaßnahmen befolgt zu werden, und es ist doch eine wesentliche Ersparnis an Analysenmaterial möglich. Wieland schlägt für dieses neue Verfahren die Bezeichnung „meso"-analytische Methoden vor. Die erforderlichen Apparate sind, abgesehen von der Kuhlmannschen Schnellwage verhältnismäßig billig; es soll möglich sein, nach einiger Einarbeitung sehr exakte und brauchbare Werte zu bekommen, und man darf vielleicht annehmen, daß die Mesomethoden auf die Dauer die alte Elementaranalyse vollständig verdrängen.

Im übrigen finden sich auch in dieser neuen Auflage mancherlei neu aufgenommene Arbeitsverfahren, wogegen ältere Präparate in Wegfall gekommen sind.

F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse. 4. neubearbeitete und erweiterte Auflage von H. Roth. 328 Seiten. Verlag von Julius Springer, Berlin 1935. Preis geb. RM 26. -.

Die Neuauflage der so viel benutzten Preglschen Anleitung zur quantitativen organischen Mikroanalyse ist nach dem verhältnismäßig frühen Tod des Verfassers von seinem langjährigen Mitarbeiter H. Roth neu bearbeitet und wesentlich erweitert worden. Roth hat dabei aus der großen Zahl neuer Arbeitsvorschläge nur solche aufgenommen, die sich bei eigener praktischer Prüfung wirklich bewährt haben. In jedem einzelnen Fall sind auch Angaben über Fehlerquellen und Genauigkeitsgrenzen hinzugefügt. Eine Aufzählung alles neu Hinzugekommenen an dieser Stelle würde zu weit führen. Es kann aber festgestellt werden, daß die Neubearbeitung mit großer Sorgfalt und ganz im Sinne Pregls ausgeführt ist, so daß das Buch weiter als zuverlässiger Führer für jeden, der sich mit Mikroanalysen beschäftigt, warm empfohlen werden kann.

V. Grignard, Traité de Chimie organique. Band II, Abt. 1 und 2, 1273 Seiten. — Band III 784 Seiten. Verlag Masson & Cie., Paris 1936, bezw. 1935. Preis geb. Band II 280.— fr. Band III 170.— fr.

Dem an dieser Stelle angezeigten I. Band[1]) des neuen französischen

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **104**, 144 (1936).

Handbuches der organischen Chemie sind der in zwei Teilen erschienene zweite Band und der dritte Band rasch gefolgt. Der zweite Band bringt zunächst eine Besprechung der optischen Eigenschaften der organischen Verbindungen und behandelt dann in mehreren Einzelabschnitten die Ergebnisse der Untersuchung ihrer Spektren. Weiter folgen Abschnitte über die magnetischen und dielektrischen Eigenschaften, den Zusammenhang zwischen Struktur, Geruch und Geschmack, sowie eine Anzahl ähnlicher Kapitel allgemeinen Inhaltes, in denen die Ergebnisse der Einzelforschung auf dem Gebiet der organischen Chemie in recht glücklicher Weise übersichtlich zusammengefaßt sind.

Mit dem dritten Band beginnt dann die Beschreibung der einzelnen Verbindungen, wobei zunächst die Kohlenwasserstoffe und ihre verschiedenen Derivate besprochen werden. Es bleibt zu wünschen daß das Werk trotz des Todes seines Herausgebers in gleich raschem Tempo unverändert weiter erscheinen kann.

A. Luszczak, Beiträge zur spektrographischen Untersuchung gewerbehygienisch wichtiger Stoffe (Benzol, Toluol, Xylol). A. Luszczak, F. X. Mayer, E. Hofmann, O. Fischinger Gasgeräte und Veränderung der Raumluft. IV. Abhandlung. 100 Seiten. Verlag von Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien 1936. Preis brosch. RM 6.—.

Im vorliegenden Heft der von R. Großberger herausgegebenen Abhandlungen aus dem Gesamtgebiet der Hygiene wird zunächst die Bestimmung der Wasserlöslichkeit der oben angegebenen Kohlenwasserstoffe mit Hilfe von Adsorptionsspektren besprochen, und es wird weiter die allgemeine spektrographische Untersuchung, insbesondere die Reinheitsprüfung auf spektrographischem Wege behandelt. Im zweiten Aufsatz wird der Einfluß von verschiedenen Kochgeräten auf die Raumluft untersucht, insbesondere wird ein bestimmter Elektroherd mit Gasherden verglichen, und zwar auch nach der wirtschaftlichen Seite hin. Schließlich wird noch die Veränderung der Raumluft durch Petroleum- und Spirituskocher erörtert.

A. Mittasch, Über katalytische Verursachung im biologischen Geschehen. 126 Seiten. Verlag von Julius Springer, Berlin 1935. Preis kart. RM. 5.70.

Wenn einer der größten Kenner und Förderer der technischen Katalyse sich der Frage zuwendet, wie weit sich der Begriff „Katalyse" auch auf das biologische Geschehen anwenden läßt, so ist von vornherein zu erwarten, daß er ungemein viel Anregendes zu geben hat. Das ist in der Tat auch der Haupteindruck, den man beim Durchlesen dieser kleinen Schrift gewinnt, wobei ganz besonders auch auf die aufschluß- und ideenreichen Anmerkungen hingewiesen sei. Gerade weil es sich hier um Fragen handelt, die abschließend wohl noch lange nicht beantwortet werden können, scheint es besonders nützlich, daß hier die Probleme des Lebens nach der naturwissenschaftlichen wie nach ihrer philosophischen Seite hin von einem Forscher dargestellt und betrachtet werden, der einerseits gewohnt ist, ganz exakt zu denken, und dem es doch

andererseits offenbar Freude machte, sich mit Liebe in diese Dinge zu versenken. Niemand wird diese Schrift aus der Hand legen, ohne reiche Anregung und Anlaß zum eigenen Nachdenken erhalten zu haben.

C. Oppenheimer, Die Fermente und ihre Wirkungen. Supplement. Lieferung 3. 480 Seiten. Verlag Dr. W. Junk, den Haag 1936. Preis geb. RM 17.—.

Vom Ergänzungswerk zu Oppenheimers Fermenten ist nunmehr auch die dritte Lieferung[1]) erschienen, die ganz den Carbohydrasen insbesondere den Amylasen gewidmet ist.

E. Abderhalden, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Lieferung 451 Abt. IV, Angewandte chemische und physikalische Methoden, Teil 1–2, Heft 10 (Schluß). 195 Seiten. Verlag von Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien 1936. Preis brosch. RM 13.—.

In der angeführten Lieferung des Handbuchs der biologischen Arbeitsmethoden sind nachstehende Abschnitte enthalten:

F. Ehrlich, Breslau, Pektinfermente (Pektinasen). — M. Kunitz-J. H. Northrop-Princeton, Die Isolierung von krystallisiertem Trypsinogen und dessen Umwandlung in krystallisiertes Trypsin. — Th. Sabalitschka-Berlin, Amylase (Nachtrag). — E. Abderhalden-Halle a. d. S. Vereinfachung der Methodik des Nachweises von Abwehrpreoteinasewirkungen (Nachtrag). Wir begnügen uns mit diesem Hinweis.

L. Fresenius.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Eiweiß. In einer kritischen Arbeit über quantitative Eiweißbestimmungen und Kolloidchemie untersucht C. Lange[2]) die Anwendbarkeit der Eiweißnephelometrie durch Vergleich mit parallellaufenden gravimetrischen Bestimmungen einer Zentrifugiermethode. Die verwendete nephelometrische Methode war die nach P. Rona und H. Kleinmann[3]), die als die beste ausgesucht worden war. Als haltbarer und reproduzierbarer Trübungsstandard wurde dabei eine mit Gummi arabicum geschützte wäßrige Mastixemulsion empfohlen, die allgemein für nephelometrische Bestimmungen gut verwendbar sein soll.

Ergebnisse: 1. Für alle absoluten Eiweißbestimmungen in Serum, Harn und Liquor ist die nephelometrische Methode völlig unbrauchbar, da sie einen nicht ausschaltbaren, prinzipiellen Fehler enthält. Der Fehler ist dadurch bedingt, daß in den genannten Flüssigkeiten das Verhältnis von Albumin zu Globulin stark schwanken kann und daß diese beiden Eiweißarten verschiedene Trübungsstärken aufweisen. Wegen der „Dispersitätsempfindlichkeit" der nephelometrischen Methode können also zwei Eiweißmischungen mit verschiedenem Verhältnis Albumin zu Globulin nicht miteinander verglichen werden. 2. Ebenso sind auch alle Methoden, die auf der Messung des Sedimentsvolumens beruhen, dispersitätsempfindlich und deshalb für absolute Eiweißbestimmungen in

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **104**, 145 (1936). — [2]) Kolloid-Ztschrft. **68**, 69 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1096 (1935). — [3]) Biochem. Ztschrft. **140**, 461 (1923); vergl. diese Ztschrft. **79**, 58 (1930).

biologischen Flüssigkeiten unbrauchbar. 3. Auch die Kjeldahlmethode mit ihrem konventionellen Umrechnungsfaktor von 6,25 liefert ungenaue Ergebnisse, da dieser Umrechnungsfaktor je nach der Eiweißart in Wirklichkeit zwischen 5,5 und 7,2 schwanken kann. 4. Die Dispersitätsempfindlichkeit der nephelometrischen Eiweißbestimmung im Liquor läßt sich nicht in dem gleichen Sinne für diagnostische Zwecke verwerten wie etwa das Flockungsmaximum der Langeschen Goldreaktion des Liquors. 5. Die nephelometrische Eiweißbestimmung ist aber gut anwendbar als Vergleichsbestimmung, wobei also die relative Zusammensetzung der Eiweißlösung nicht variiert wird. Dieses Anwendungsgebiet ist aber sehr begrenzt; als Beispiele werden näher besprochen: Die Bestimmung von eiweißspaltenden Fermenten, des Erythrocytenvolumens und der Blutverdünnung nach großer Wasseraufnahme des Körpers.

R. K. Schofield und L. W. Samuel[1]) fällen bei der Titration von Protein mit Trichloressigsäure eine 0,1 m-Edestinlösung mit Trichloressigsäure, deren Überschuß sie dann nach Zentrifugieren in der überstehenden Lösung zurücktitrieren können, da sich die Säure-Ionen in entsprechender Menge mit den positiven Gruppen der Proteine binden. Die Trichloressigsäure eignet sich zur schnellen Bestimmung titrierbarer Aminogruppen und ist der ebenfalls verwendeten Metaphosphorsäure vorzuziehen, da diese gewöhnlich ein Gemisch der allgemeinen Formel $(HPO_3)n$ darstellt.

In Bemerkungen zur volumetrischen Bestimmung von Aminostickstoff bei Anwesenheit von Aceton untersuchten M. R. Wolff und R. Lafrancaise[2]) den Einfluß von Wasser oder Alkohol bei der Aminostickstoffbestimmung nach K. Linderstrøm-Lang[3]) in Aceton mit alkoholischer Salzsäure. Die Methode wurde dann auch auf trübe acetonhaltige Lösungen von Eiweißkörpern, Peptonen u. ä. übertragen, indem ein besonderer Indikator zugesetzt wurde, der gleichfalls getrübt war, aber die zu untersuchende Lösung nicht durch Absorptionserscheinungen entfärben sollte. Verwendet wurde ein Gemisch von Bariumsulfat mit einer wäßrigen Lösung von Kobaltnitrat und Kaliumbichromat. Einzelheiten über die Darstellung des Indikators müssen im Original nachgelesen werden.

S. Winkler[4]) hat gefunden, daß sich die Tryptophanreaktion von Adamkiewicz-Hopkins[5]) durch Spuren von Kupfer sensibilisieren läßt, so daß sie statt mit 5 bereits mit weniger als 1 γ/*ccm* positiv ausfällt. Eine Sensibilisierung der Reaktion tritt schon mit 0,06—0,3 γ Kupfer auf und ist maximal, wenn der Gehalt an Kupfer über 2 Mol. auf 1 Mol. Tryptophan beträgt. Überschüssiges Kupfer schadet der Reaktion nichts. Die Reaktion tritt auch in einer Lösung von Ameisensäure ein; sie ist auch von der Glyoxylsäuremenge abhängig und maximal, wenn

[1]) Nature **134**, 665 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1096 (1935). — [2]) Bull. de la soc. de chim. biol. **16**, 419 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 602 (1935). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **76**, 236 (1929). — [4]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **228**, 50 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 116 (1935). — [5]) Vergl. diese Ztschrft **14**, 196 (1875); **15**, 467 (1876); **43**, 376 (1904).

deren Menge zu der des Tryptophans im molaren Verhältnis von 1:1 steht. Die Schwefelsäure läßt sich durch verdünnte Phosphorsäure ersetzen. Die Reaktion ist von der Konzentration der angewendeten Reagenzien ziemlich unabhängig zum Unterschied von der Tryptophan-Formaldehydreaktion nach E. Voisenet[1]). Für den qualitativen Nachweis von Tryptophan setzt man zu der zu untersuchenden Lösung 2–3 *ccm* Eisessig oder besser einige Tropfen Glyoxylsäure, 1 Tropfen 5%ige Kupfersulfatlösung und dann etwas mehr als 2 Volumina konz. Schwefelsäure. Die Anionen oxydierender Säuren zerstören den Farbstoff unter Blaufärbung. Reduktionsmittel schaden nicht. Bei der quantitativen Bestimmung ist die Temperatur von ausschlaggebendem Einfluß. Um eine lokale Überhitzung auszuschließen, wird die konz. Schwefelsäure unter Kühlung zugegeben, so daß die Reaktion zunächst gar nicht eintritt, dann läßt man bei Zimmertemperatur stehen und erwärmt schließlich auf 100°. Die Bestimmungen werden in den Leifocolorimetern der Firma E. Leitz, Wetzlar, ausgeführt.

W. T. J. Morgan und L. A. Elson[2]) berichten im Anschluß an ihre frühere Abhandlung[3]) über eine colorimetrische Bestimmung von N-Acetylglucosamin und N-Acetylchondrosamin. Maßgebend für den optimalen Verlauf der Reaktion ist die richtige Wahl der Alkalikonzentration. Diese liegt zwischen 0,1 n- und 0,02 n-Na_2CO_3-Lösung. Ausführung: 1 *ccm* einer Lösung, die 0,1–1 *mg* N-Acetylglucosamin enthält, wird mit 0,1 *ccm* 0,5 n-Na_2CO_3-Lösung 5 Minuten auf 100° erhitzt. Die Lösung wird mit etwa 7 *ccm* Eisessig verdünnt, mit 1 *ccm* des Ehrlichschen Reagenses versetzt und mit Eisessig auf 10 *ccm* aufgefüllt. Nach 45 Min. hat sich die maximale Farbintensität entwickelt. Die Lösung wird mit einer Standardlösung verglichen, die sich in ihrem Gehalt um nicht mehr als 20% unterscheiden soll. Fehlergrenze 1–2%. Zusammensetzung des Ehrlichschen Reagenses: 2 *g* p-Dimethylaminobenzaldehyd in 100 *ccm* Eisessig, die 5 *ccm* Salzsäure enthalten. Das Verfahren ist ebenso auf N-Acetylchondrosamin anwendbar.

A. Schmitz[4]) berichtet über eine Methode zur qualitativen Analyse von Eiweißlösungen. Als Trübungsmesser dient ein Stufenphotometer von Zeiss mit Lichtfilter L 2. Durch eine Vorprobe wird die Konzentration der zu untersuchenden Lösung so eingestellt, daß die sich ergebenden Trübungswerte innerhalb des günstigsten Meßbereiches des Apparates liegen. Je 0,1 *ccm* der entsprechend verdünnten Lösung versetzt man in Reagensgläsern mit 10 *ccm* einer Ammoniumsulfatlösung von 5, 10, 15, 20%iger Sättigung usw. bis zur Ganzsättigung, mischt durch und liest nach ½ Stunde im Photometer ab. Die erhaltenen Werte werden graphisch aufgetragen, als Abszisse der Prozentgehalt der Lösung an gesättigter Ammoniumsulfatlösung, als Ordinate die relativen Trübungen. Aus der Kurvenform ist ersichtlich, ob in der untersuchten

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **45**, 404 (1906). — [2]) Biochemical Journ. **28**, 988 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3996 (1934). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **103**, 376 (1935). — [4]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **221**, 197 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2256 (1934).

Lösung ein Proteintypengemisch vorliegt, das sich durch Aussalzen fraktionieren läßt und in verneinendem Fall, ob die Lösung „einheitlich" oder „uneinheitlich" ist. Im Aussalzungsbereich steigt die Trübung an, um dann wieder abzufallen. Besteht die untersuchte Eiweißlösung aus gut trennbaren Fraktionen, so zeigt die Kurve sich scharf unterscheidende Stufen. In anderen Fällen steigt die Kurve plötzlich an, gipfelt in einer scharfen Spitze, um wieder plötzlich abzufallen. Serum läßt sich durch Aussalzen nur in Globulin und Albumin zerlegen.

A. S. Ruiz und Isabel Torres[1]) berichten in Fortsetzung ihrer früheren Arbeiten[2]) über volumetrische und gravimetrische Methoden zur Bestimmung des Cholesterins. Die volumetrische Methode von Ruth Okey[3]) in der Modifikation von Mary E. Turner[3]) eignet sich besonders für Bestimmungen in Pflanzenextrakten. Man findet im Mittel 106.6% der Theorie. Die volumetrische Methode von Bang gibt viel zu geringe Werte. Ausbeute nur 65.8%. Die gravimetrische Methode von A. v. Szent-Györgi[4]) ergibt die besten Resultate.

E. Waldschmidt-Leitz und Sh. Akabori[5]) liefern einen Beitrag zur Bestimmung von Oxyprolin und befassen sich besonders mit der Methode von K. Lang[6]). Bei der Einwirkung von Hypochlorit auf Oxyprolin entsteht Pyrrol. Prolin liefert mit Hypochlorit kein Pyrrolin oder eine andere, mit Dimethylaminobenzaldehyd oder Isatin und Schwefelsäure eine Farbreaktion gebende Substanz. Die von Lang beobachtete positive Reaktion beruht auf einer Verunreinigung des Prolins mit Oxyprolin. Dieses kann durch Umkrystallisieren aus Butylalkohol entfernt werden. Die schlechte Ausbeute an Pyrrol bei der Umsetzung des Oxyprolins mit Hypochlorit wird durch eine weitergehende Oxydation des Pyrrols bewirkt. Das Hypochlorit muß daher vor der Destillation mittels Glucosamins entfernt werden. Die colorimetrische Messung erfolgt mit Pyrrol als Vergleichssubstanz, für größere Mengen auf Grund der Reaktion mit Isatin-Schwefelsäure, für kleine Mengen mit Dimethylaminobenzaldehyd als Reagens. Noch 0.1 *mg* Oxyprolin kann man zuverlässig ermitteln. O. Frhr. v. Lupin.

Über die Farbreaktion zum Nachweis disubstituierter Urethane berichten Fr. Becker und G. A. Hunold[7]). Die bei der Behandlung der Urethane mit Salpetersäure verschiedener Konzentrationen entstehenden Nitroverbindungen und die Spaltungsprodukte, die bei der Einwirkung von Lauge und Alkohol auf diese Nitroverbindungen entstehen, werden bestimmt. Es ergibt sich, daß die zur Erkennung der Urethane in rauchschwachen Pulvern übliche Reaktion (Rotfärbung bei Einwirkung von

[1]) An. Soc. Espan. Fis. Quim **31**, 685 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1501 (1934). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **101**, 78 (1935). — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **91**, 136 (1933). — [4]) Biochem. Ztschrft. **136**, 112 (1923); vergl. diese Ztschrft. **70**, 477 (1927). — [5]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **224**, 187 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1170 (1934). — [6]) Ztschrft. f. physiol. Chem. **219**, 148 (1933); vergl. diese Ztschrft. **101**, 317 (1935). — [7]) Ztschrft. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **28**, 372 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 2076 (1934).

Natronlauge nach vorausgegangener Behandlung der von der Pulvermasse abgetrennten Urethane mit Salpetersäure) nicht spezifisch ist, sondern auf der Umsetzung gebildeter Nitrodiphenylamine, bezw. nicht am Stickstoff substituierter Nitraniline beruht: bei N-alkylsubstituierten Nitranilinen bleibt die Färbung aus. O. Frhr. v. Lupin.

Amine. E. Lyons[1]) verwendet p-Nitrobenzylhalogenide als Reagenzien für den Nachweis von primären und sekundären Aminen[2]). Mit primären und sekundären Aminen bilden p-Nitrobenzylhalogenide gefärbte krystallinische Derivate in folgendem Sinne:

$$RNH_2 + 2\,XCH_2C_6H_4NO_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow RN(CH_2C_6H_4NO_2)_2 + 2\,NaX + CO_2 + H_2O$$

und

$$2\,R_2NH + 2\,XCH_2C_6H_4NO_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow 2\,R_2NCH_2C_6H_4NO_2 + 2\,NaX + CO_2 + H_2O.$$

Zu verwenden sind 0,5 *g* primäres Amin + 1,5 *g* Reagens + 0,4 *g* Soda; 0,5 *g* sek. Amin + 0,75 *g* Reagens + 0,2 *g* Soda; 0,5 *g* Diamin + 2,5 *g* Reagens + 0,8 *g* Soda. Amin und Reagens werden in 10—20 *ccm* Alkohol gelöst; die Lösung wird mit Soda in 5—10 *ccm* Wasser 1 Stunde gekocht. Ist das Reaktionsprodukt löslich, so wird es durch Zusatz von Wasser gefällt und umkrystallisiert. — p-Nitrobenzylderivate von: Methylamin, hellgelb F. 102°; Äthylamin, hellgelb F. 67°; Aminoessigsäureäthylester, hellgelb F. 108°; Benzylamin, hellgelb F. 144°; p-Aminobenzoesäureäthylester, kanariengelb F. 117°; p-Aminobenzoesäurepropylester, kanariengelb F. 114°; Sulfanilsäure, kanariengelb (zersetzt sich beim Erhitzen); Anilin, tiefer gelb F. 168°; Äthylanilin, tiefer gelb F. 67°; Diphenylamin, tiefer gelb, F. 96°; p-Aminodimethylanilin, ziegelrot F. 210; o-Phenylendiamin, ziegelrot F. 198°; p-Phenylendiamin, ziegelrot F. 225°; Benzidin, ziegelrot F. 228°.

A. Neljubina[3]) berichtet über eine Bestimmung von sekundären Aminen in Gemischen mit primären und tertiären Aminen. Die Methode gründet sich auf die Tatsache, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Nitrosierung eines sekundären Amins viel größer ist, als diejenige eines tertiären Amins. In 500 *ccm* der salzsauren Lösung von etwa 0,3—3,5 *g* eines Gemisches von primärem, sekundärem und tertiärem Amin wird, nachdem vorher der Gehalt an primärem Amin (Anilin) mit Pikrylchlorid bestimmt worden ist, in 5—10 Minuten mit 0,1 n-Nitritlösung gleichzeitig das primäre Amin diazotiert und das sekundäre nitrosiert (Indikator: Stärkepapier), wobei das tertiäre Amin zum größten Teil unverändert bleibt.

In einer weiteren Arbeit berichtet der gleiche Verfasser[4]) über eine Analyse von Amingemischen. Eine Lösung von 1,5—2 *g* des zu untersuchenden Gemisches in wenig essigsäurefreiem Essigester versetzt

---

[1]) Journ. Americ. Pharm. Assoc. **21**, 224 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 3751 (1932). [2]) Vergl. E. Lyons und E. E. Reid, Journ. Americ. Chem. Soc. **39**, 1727 (1917). [3]) Anilinfarben-Ind. (russ.) **4**, 120 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1424 (1935). [4]) Anilinfarben-Ind. (russ.) **3**, 355 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3995 (1934).

man mit einem geringen Überschuß einer Lösung von Pikrylchlorid in Essigester (1:1,5), läßt 15 Minuten stehen, kocht mit 150—200 *ccm* Wasser 15—20 Minuten, filtriert und titriert im Filtrat das Chlor nach Volhard. Bei Gegenwart von mehr als 50% primärem Amin wird vor Zugabe des Pikrylchlorids 0,1 *g* Natriumbicarbonat zugesetzt. Reaktionsgleichung:

$$RNH_2 + ClC_6H_2(NO_2)_3 \longrightarrow RNH.C_6H_2(NO_2)_3 + HCl.$$

P. P. T. Sah und H.-H. Lei[1]) verwenden m-Nitrophenylisothiocyanat als Reagens für die Identifizierung von Aminen. Die entstehenden Thioharnstoffe krystallisieren ausgezeichnet und schmelzen scharf. Es wird zuerst die Herstellung des m-Nitrophenylsenföls beschrieben, welches aus m-Dinitrobenzol über verschiedene Zwischenprodukte erhalten wird. Aus Alkohol und Wasser Nadeln. F. 50—60°. Identifizierung von Aminen: Man erhitzt 1 *g* Senföl und 1 Äquivalent Amin in 5 *ccm* Alkohol 2 Minuten auf dem Wasserbad. Der Niederschlag wird aus Alkohol umkrystallisiert. Aryl(m-nitrophenyl)-thioharnstoffe: Phenyl-, $C_{13}H_{11}O_2N_3S$, hellgelbe Platten F. 156—157°; o-, m- und p-Nitrophenyl-, $C_{13}H_{10}O_4N_4S$, orange, orangegelbe und gelbe Nadeln F. 150—151°, 166—167° und 183—184°. p-Chlorphenyl-, $C_{13}H_{10}O_2N_3ClS$, hellgelbe Platten F. 169—170°. p-Bromphenyl, hellgelbe Platten F. 172—173°. o-, m- und p-Tolyl-, $C_{14}H_{13}O_2N_3S$, gelbe Nadeln, gelbe und hellgelbe Platten. F. 165—166°, 164—165° und 172—173°. α- und β-Naphthyl-, $C_{17}H_{13}O_2N_3S$, farblose und hellgelbe Platten F. 161—162 und 167—168°.

P. P. T. Sah und T.-Sh. Ma[2]) haben bei ihren Untersuchungen über Azide gefunden, daß 3,5-Dinitrobenzazid als Reagens für die Identifizierung von primären und sekundären Aminen verwendet werden kann. Benzazid zerfällt beim Erwärmen seiner Lösung in trockenem Benzol oder Toluol in Stickstoff und Phenylisocyanat. Das Phenylisocyanat gibt mit Aminen, Säureamiden, Alkoholen und Phenolen Harnstoffe oder Carbamate. Die Verfasser haben zu ihren Versuchen das 3,5-Dinitrobenzazid (I) verwendet. (I) reagiert in Toluol mit primären und sekundären Aminen sehr glatt. Ausführung der Reaktion: 1 *g* (I) wird in 10 *ccm* Toluol gelöst und mit 1 Äquivalent Amin, in Toluol gelöst, versetzt. Mit langem Kühlrohr wird langsam im Ölbad auf 120° erhitzt, wobei der Harnstoff meist krystallin ausfällt. — Anilin: $C_{13}H_{10}O_5N_4$, aus Essigester grünlichgelbe Platten. F. 226—227°. o-, m- und p-Nitranilin $C_{13}H_9O_7N_5$, aus Aceton gelbe Nadeln, grünlichgelbe Stäbchen und gelbe Platten F. 253—254°, 240—241° und 280—281°. p-Chloranilin, $C_{13}H_9O_5N_4Cl$, aus Aceton gelbe Prismen, F. 270—271°. p-Bromanilin, aus Aceton gelbe Stäbchen F. 215—216°; Methylanilin, $C_{14}H_{12}O_5N_4$, aus Benzol-Essigester weiße Nadeln F. 215—216°. Äthylanilin, $C_{15}H_{14}O_5N_4$, aus Benzol weiße Stäbchen F. 161—162° und andere.

---

[1]) Journ. Chin. chem. Soc. **2**, 153 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3015 (1934). — [2]) Journ. Chin. chem. Soc. **2**, 159 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3015 (1934).

M. Foucry[1]) verwendet das Chinon als Reagens auf Amine. 5 *ccm* einer Lösung von 1 Teil Chinon und 5 Teile Eisessig in 100 *ccm* Alkohol werden mit 5 *ccm* einer wäßrigen oder schwach essigsauren, ammoniumfreien und nicht alkalischen Probelösung zum Sieden erhitzt und erkalten gelassen. Sofort oder während des Erkaltens tritt eine johannisbeer- bis veilrote Farbreaktion bei Gegenwart von Hydroxylamin, Anilin, Phenylhydrazin, Piperazin, Hexamethylentetramin, Pyridin, Pyramidon, p-Aminophenol, Diaminophenol, Glykokoll und Alanin auf. Antipyrin, Cystin, Taurin und Tyrosin geben die Reaktion nicht. Novocain gibt die Reaktion nach vorherigem Zusatz von 1 Tropfen 66%iger Schwefelsäure.

C. A. Buehler und J. D. Calfee[2]) berichten über die Identifizierung von Aminen als 2,4-Dinitrobenzoate. Die Verfasser vermuteten, daß sich die 2,4-Dinitrobenzoesäure mit einer Dissoziationskonstanten von $3{,}5 \cdot 10^{-2}$ zur Identifizierung von Aminen eignen würde. Arbeitsweise: 0,01 Mol. jeder Komponente wird in so wenig Alkohol als möglich gelöst. Die beiden Lösungen werden auf einem Uhrglas zusammengegeben und der Krystallisation überlassen. Die Reinigung erfolgt gewöhnlich durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol. Aus einer Tabelle sind die Schmelzpunkte, Neutralisationsergebnisse und die Farbe der Reaktionsprodukte zu entnehmen.

E. Katscher und M. Woroschilowa[3]) berichten über eine analytische Trennungsmethode von Dimethylamin und Ammoniak. Eine Lösung von Dimethylamin reagiert mit Schwefelkohlenstoff unter Bildung des Dimethylammoniumsalzes der Dimethyldithiocarbaminsäure, die mit Kupfersulfat einen Niederschlag gibt, wobei Dimethylaminsulfat in Lösung bleibt.

$$2\,(CH_3)_2N{-}\overset{\overset{S}{\|}}{C}.S.NH_2(CH_3)_2 + CuSO_4 \longrightarrow Cu[S.\overset{\overset{S}{\|}}{C}.N(CH_3)_2]_2 + [(CH_3)_2.NH_2]_2SO_4$$

Bei Gegenwart von Ammoniak aber wird daraus Dimethylamin frei, das wiederum mit Schwefelkohlenstoff und Kupfersulfat in Reaktion tritt. — Verfahren: Eine Mischung aus 100—200 *ccm* destilliertem Wasser, 10 *ccm* der zu bestimmenden verdünnten Dimethylaminlösung, 2,5—3 *ccm* Schwefelkohlenstoff und 15 *ccm* 8%iger Ammoniaklösung wird nach ¼stündigem Stehen bei 25° mit 0,2 n-$CuSO_4$-Lösung titriert, bis eine Tüpfelprobe keine Braunfärbung mehr gibt. — Der Ammoniakgehalt wird durch Titration mit Säure bestimmt.

J. Bougault und J. Leboucq[4]) berichten über die Bestimmung der von den Amiden und der von den Harnstoffen abgeleiteten Methylole mit Neßlers Reagens. Die Methylole der allgemeinen Formel $R.CO.NH.CH_2OH$, in der R Alkyl (Säureamidmethylole) oder

[1]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **20**, 116 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 3150 (1934). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 351 (1934). — [3]) Anilinfarben-Ind. (russ.) **4**, 39 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1656 (1934). — [4]) Journ. de Pharm. et de Chim. [8] **17**, 193 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 2983 (1933).

N — (Harnstoffmethylole) sein kann, werden in wäßriger Lösung unter Abspaltung von H.CHO hydrolysiert. 0,5—1 *g* erwärmt man im uhrglasbedeckten Erlenmeyerkolben mit einigen *ccm* Wasser und 35 *ccm* Neßlerlösung A (13,55 *g* Quecksilberchlorid und 36 *g* Kaliumjodid in 500 *ccm* Wasser gelöst) und 20 *ccm* Neßlerlösung B (Natronlauge) auf dem siedenden Wasserbad einige Minuten. Nach dem Abkühlen wird mit Salzsäure neutralisiert und mit 20 *ccm* 0,1 n-Jodlösung versetzt. Der Überschuß wird mit 0,1 n-$Na_2S_2O_3$-Lösung zurücktitriert. – Bei den an der OH-Gruppe substituierten Methylolen muß Säurehydrolyse der Bestimmung vorausgehen nach folgender Vorschrift: Die zu untersuchende Lösung kocht man mit 15 *ccm* Schwefelsäure (25%ig) in einem mit Kjeldahldestillationsappparat verbundenen Erlenmeyerkolben eine halbe Stunde lang und destilliert danach fast die gesamte Flüssigkeit in eine mit Neßlerreagens beschickte Vorlage. Der Rückstand wird ebenfalls mit dem Destillat vereinigt. Weiterbehandlung wie oben. Es wurden mehrere Verbindungen von folgenden Typen nach der beschriebenen Methode unter guter Übereinstimmung der berechneten und gefundenen Werte analysiert: R — C_6H_5, R — C_6H_5.NH, R — C_6H_4.CH_3.NH; CH_2OH.NH — OC — CO.NH.CH_2OH; C_6H_5.CONH.CH_2.NHCOC_6H_5; C_6H_4.CH_3.NH.CO.N(CH_2.OH).CH_2.NH.CO.NH.CH_3.C_6H_4.

A. Dansi, L. Mamoli und B. B. Ciocca[1]) berichten über die Anwendung von Reineckesäure bei analytischen Versuchen mit organischen Basen. Diese reagieren in Form ihrer Salze mit dem Ammoniumsalz der Reineckesäure und bilden in Wasser wenig lösliche Salze der Formel X $[Cr(NH_3)_2(CSN)_4(H_2O)]$. Es wurde nun festgestellt, daß man mit Reineckesäure geringe Mengen Dimethylanilin in Monomethylanilin erkennen kann; man kann sie ferner zum Nachweis kleiner Mengen von Trimethylamin verwenden; das ist dann von Bedeutung, wenn man eine von Trimethylamin freie Monomethylaminlösung herstellen will. Tetramethylammonium läßt sich in Arzneimitteln auf diese Weise feststellen.

A. Castiglioni[2]) berichtet unter der Überschrift Chinolin und Lignin über die Verwendbarkeit tertiärer Amine zu Farbreaktionen mit Lignin. Untersucht wurden Chinolin, Chinolinhydrochlorid, Chinolinsulfat, Chinaldin, Lepidin, Carbostyril, Isochinolin und Acridin in ihrem Verhalten gegen das Holz von etwa 80 verschiedenen Bäumen und Sträuchern. Das Holz wird mit den alkoholischen Lösungen, beim Chinolinhydrochlorid und -sulfat auch mit den wäßrigen Lösungen und dann mit konz. und verdünnter Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure und verdünnter Salpetersäure behandelt. Folgende Resultate wurden erhalten: Isochinolin und Carbostyril geben keine Färbungen. Acridin gibt schon an sich in saurer Lösung eine gelbe Farbe, die sich bei Anwesenheit von Lignin nicht verändert. Chinolin (1%ige Lösung) bewirkt mit konz. Salzsäure binnen weniger Sekunden eine intensiv weinrote Färbung. Mit

[1]) Annali Chim. Appl. **22**, 561 (1932); durch Chem. Zentrbl. **104**, I, 1485 (1933). — [2]) Atti de R. Accad. naz. Lincei, Rendic. [6] **17**, 469 (1933); durch Chem. Zentrbl. **104**, II, 914 (1933).

verdünnten Säuren wird eine lebhaft orangegelbe Färbung hervorgerufen. Lepidin bewirkt eine schwach weinrote Färbung. Chinolinhydrochlorid und -sulfat liefern in wäßriger Lösung sofort ohne Zusatz weiterer Säuren eine intensiv orangegelbe Färbung. Die Konzentration des Reagenses ist von Bedeutung. Es wird Chinolin in 1%iger alkoholischer Lösung und nachfolgende Behandlung mit konz. Salzsäure oder Chinolinhydrochlorid oder -sulfat in 10%iger wäßriger Lösung zum Nachweis von Lignin empfohlen. Die genannten Farbenreaktionen eignen sich zur quantitativen Bestimmung der Holzmasse im Papier. — Chinolin gibt ähnliche Färbungen von Gelb bis Braun mit Furfurol, Safrol, Eugenol, Zimtaldehyd und Anethol, keine Färbungen mit Vanillin, Guajacol, Brenzcatechin und Anisol.

A. P. Terentjew und L. A. Schtschetinina[1]) bauen ein Verfahren zur Bestimmung von Anilin in Gegenwart von Nitranilinen auf der Tatsache auf, daß die diazotierten Nitraniline leichter in nicht kuppelnde Antidiazotate übergeführt werden als Anilin, welches daher mit β-Naphthol titriert werden kann.

Nachweis und Bestimmung von Triäthanolamin betitelt sich eine Arbeit von H. R. Fleck[2]). Diese Base ist in Toilettencremes und Emulsionen enthalten. Schon E. Jaffé[3]) hat zu ihrer Identifizierung zwei Komplexverbindungen von der Zusammensetzung

$$(CH_2.OH.CH_2)_3.NHBiJ_4,\ F.\ P.\ 193^0$$

und $(CH_2.OH.CH_2)_3NHSbJ_4$, F. P. 174 beschrieben; F. Garelli und A. Tettamanzi[4]) verwenden die Reaktion des Triäthanolamins mit Kobaltsalzen in ammoniakalischer Lösung.

Bei der gewöhnlichen Analyse von Creme, welche aus einer Emulsion von Fett und Wasser bestehen, wird das Material verseift und mit Kalk zur Trockne gebracht. Das zurückbleibende Pulver wird mit siedendem Alkohol extrahiert. Im Extrakt, der eine viscose Flüssigkeit darstellt, befinden sich Triäthanolamin, Glycerin oder Äthylenglykol.

Fleck hat nun gefunden, daß Triäthanolamin mit Jodwasserstoff von konstantem Siedepunkt einen weißen krystallinen Körper von der Zusammensetzung $(CH_2.OH.CH_2)_3N.HJ$ und dem F. P. 169^0 liefert. In Äthylalkohol etwas löslich, ist er in Isopropylalkohol so gut wie unlöslich. Aus dieser Beobachtung ergibt sich folgende Methode:

Eine genau abgewogene Menge (etwa 0,5 *g*) des oben erwähnten viscosen Rückstandes wird mit 0,5 *ccm* konstant siedender 57%iger Jodwasserstoffsäure und 5 *ccm* Wasser zur Trockne verdampft. Man verrührt den Rückstand mit 5 *ccm* reinem Isopropylalkohol, bringt den Niederschlag in einen Glasfrittetiegel und wäscht ihn dreimal mit Alkohol aus. Nun wird bei 100^0 bis zur Konstanz getrocknet. Für jeden Kubikzentimeter verbrauchten Isopropylalkohol muß eine Korrektur von 1 *mg* angebracht werden. Das erhaltene Gewicht mal 0,536 gibt die Menge des vorhandenen Triäthanolamins.

[1]) Anilinfarben-Ind. (russ.) **4**, 359 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 446 (1935). [2]) Analyst **60**, 77 (1935). [3]) Annali Chim. Appl. **22**, 737 (1932); vergl. diese Ztschrft. **100**, 286 (1935). — [4]) Gazz. chim. ital. **63**, 570 (1933) s. auch etwas weiter unten.

Versuche mit reinem Triäthanolamin:

Angewendete Menge *g*	Jodwasserstoffsäure *ccm*	Jodid *g*	Gefundenes Triäthanolamin
0,2663	0,5	0,4963	0,2660
0,5228	1,0	0,9746	0,5224

Das handelsübliche Triäthanolamin enthält in der Regel kleine Mengen Mono- und Diäthanolamin zusammen mit wenig Wasser. Die Mono- und Di-Derivate liefern mit Jodwasserstoff in Isopropylalkohol vollständig lösliche Produkte: die Analyse eines Gemisches von Mono-, Di- und Triäthanolamin ergab einwandfrei die Menge Triäthanolamin.

Mono-	Di-	Tri-	Jodid	Triäthanolamin
	äthanolamin			
0,0624	0,1150	0,3020	0,5626	0,3015 *g*

Der Gehalt des handelsüblichen Triäthanolamins an Triäthanolamin wurde zu 88,6% festgestellt.

Glycerin und Äthylenglykol stören nicht, wie die Beleganalysen beweisen.

Über einen Nachweis des Triäthanolamins und eine neue Reaktion der Kobaltsalze berichten F. Garelli und A. Tettamanzi[1]). Für den Nachweis des Triäthanolamins in Seifen, Fett- und Harzemulsionen usw. schlagen sie als Reagens die Lösungen der Kobaltosalze vor, die vor dem Kupfersulfat den Vorteil besitzen, eine intensivere Färbung hervorzurufen und auch in Gegenwart von Ammoniak kennzeichnend zu sein. Bei Zugabe von 2 Tropfen 5%iger Kobaltochloridlösung zu einer 1%igen wäßrigen Triäthanolaminlösung und Alkalisierung mit 1 Tropfen Ammoniak erhält man eine stark purpurviolette Färbung, die sich nach einiger Zeit noch vertieft. Beim Erwärmen wird die Lösung blau. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei 1:2000. Noch in 15000facher Verdünnung läßt sich Kobalt nachweisen. 1—2 Tropfen konz. Triäthanolaminlösung und 1—2 Tropfen 8%iges Ammoniak werden zu der Kobaltsalzlösung gegeben. O. Frhr. v. Lupin.

IV. Spezielle analytische Methoden.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

L. Fresenius. K. Fresenius. H. Brückner.

Literatur. Book of A. S. T. M. Standards Issued Triennially. Teil I. Metals. Teil II. Non-Metallic Materials. Verlag American

[1]) Industria chimica 8, 577 (1933); durch Chem Zentrbl. **104**, II, 1064 (1933).

Society for Testing Materials, Philadelphia, Pa. 1933. Teil I: 1002 Seiten Preis geb. $ 7.50. Teil II: 1298 Seiten, Preis geb. $ 7.50. Supplement 1934: 216 Seiten, 1935: 208 Seiten.

Die American Society for Testing Materials hat sich die Aufgabe gestellt, die Anforderungen an die wichtigsten im Handel vorkommenden Stoffe nach ihren technischen Eigenschaften, wie auch nach der chemischen Zusammensetzung zusammenzustellen. Für die einzelnen Materialien sind jeweils nach Beratung mit Sachverständigen sogenannte Standard Specifications aufgestellt, die alle 3 Jahre vollständig neu herausgegeben werden; in der Zwischenzeit wird das Werk durch Supplemente ergänzt. Für den Analytiker ist diese überaus reichhaltige Sammlung nicht nur von Wert, weil sie in einer ganzen Reihe von Fällen auch die vereinbarten Analysenverfahren bringt, sondern auch deshalb, weil sie wertvolle Beurteilungsgrundlagen enthält.

G. V. Villavecchia, Trattato di Chimica Analitica Applicata. Metodi e norme per l'esame chimico ed il controllo dei principali prodotti industriali ed alimentari. 916 Seiten. Band I. Verlag Ulrico Hoepli, Mailand 1936. Preis: Lire 85.—.

Diese Zusammenstellung von Analysenmethoden auf dem Gebiet der angewandten analytischen Chemie ist in gewissem Sinne dem allerdings umfangreicheren Werk von Berl-Lunge zu vergleichen. Es wird zunächst die Analyse des Wassers besprochen, dann folgen in alphabetischer Anordnung Untersuchungsvorschriften für wichtige Handelspräparate, Düngemittel, Insektenvertilgungsmittel, Mörtel und Zement, Mineralfarben, Metalle, Brennstoffe, Mineralöle und Explosivstoffe. Die einzelnen Vorschriften sind kurz und klar gefaßt und ermöglichen dem deutschen Analytiker eine rasche Orientierung über die in Italien geltenden Anforderungen und gebräuchlichen Untersuchungsmethoden.

M. Kling, Die Handelsfuttermittel. Ergänzungsband. 432 Seiten. Verlag von Eugen Ulmer, Stuttgart 1936. Preis geb. RM. 20.—.

Bei der großen Zahl neuer Futtermittel und Mischfuttermittel, die ständig auf dem Markt erscheinen, war eine Ergänzung des auch an dieser Stelle seinerzeit besprochenen Buchs von M. Kling über die Handelsfuttermittel[1]) dringend erwünscht. Wie im Hauptwerk, so sind auch in diesem Ergänzungsband einzelne Futtermittel unter jeweiliger Bezugnahme auf die betreffende Seite des Hauptwerkes nach Klassen zusammengestellt. Außer den Analysen sind auch die bekannt gewordenen Erfahrungen bei der Verfütterung mitgeteilt. Im Anhang finden sich die zur Zeit geltenden Verordnungen über die Mischfuttermittel und das Verfahren des Verbandes deutscher landwirtschaftlicher Untersuchungsanstalten über die Kochsalzbetimmung in Futtermitteln.

H. G. Bodenbender, Chemisch-technische Bezugsquellen mit Adreßbuch der chemischen Industrie des deutschen Reiches, Danzigs und Österreichs. 344 Seiten. Chemisch-technischer Verlag Dr. Bodenbender, Berlin-Steglitz. Preis geb. RM. 12.—.

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **74**, 424 (1928).

Im vorliegenden Buche sind in alphabetischer Reihenfolge die Bezugsquellen für die verschiedensten chemischen, pharmazeutischen usw. Produkte und Rohstoffe, zusammengestellt. Daneben finden sich Bezugsquellen für wichtige Maschinen und Apparate. Der zweite Teil enthält ein nach Orten geordnetes Adreßbuch derjenigen Firmen, die der chemischen Industrie und dem einschlägigen Maschinen- und Apparatebau zuzurechnen sind. Die gebotenen Zusammenstellungen sind, soweit wir sehen können, mit Sorgfalt und unter Einbeziehung auch der kleinen Firmen vorgenommen, der verhältnismäßig billige Preis des Buches wird seine Einführung fördern.

K. Krejci-Graf. Erdöl. 164 Seiten. Verlag von Julius Springer, Berlin 1936. Preis geb. RM. 4.80.

Daß in der ganzen Entwicklung der Außenpolitik das Erdöl eine wichtige, manchmal sogar vielleicht ausschlaggebende Rolle spielt, ist jedem Zeitungsleser bekannt. Weniger verbreitet ist das Wissen um Vorkommen und Entstehung des Erdöls selber. Es muß deshalb lebhaft begrüßt werden, daß die Sammlung „Verständliche Wissenschaft" hier nachhilft. In dem kleinen Buch von Krejci-Graf wird nach kurzem Eingehen auf die wirtschaftliche Bedeutung des Erdöls sein Vorkommen, seine Entstehung, Gewinnung und Bearbeitung eingehend besprochen. Wenn das Buch auch für weite Kreise bestimmt ist, so ist die Darstellung doch durchaus wissenschaftlich gehalten und wird auch vielen Chemikern mancherlei Neues bringen. L. Fresenius.

Über Bestimmung von färberischen Ungleichmäßigkeiten in Kunstseiden schreiben W. Weltzien und W. Coordt[1]). Ungleichmäßige Anfärbung von verschiedenen Garnen oder Strängen läßt sich nach einer Methode der Verfasser[2]), welche die Unterschiede in der Farbaufnahme bis auf 2% genau festlegt, bestimmen; kommen jedoch im fortlaufenden Faden Ungleichmäßigkeiten vor, so haben G. Krauter[3]) und D. A. Clibbens und A. Geake[4]) Verfahren angegeben, bei welchen der zu prüfende Faden in dicht aneinander liegenden Windungen auf einen Stab aufgewickelt wird. Weltzien und Coordt modifizierten dieses Verfahren, indem sie um den Stab den Faden aufwickelten, dann auf die Wicklung einen Streifen Leukoplast, das bekannte Heftplaster, aufklebten, so daß sicher alle Fäden gut angeklebt waren, dann mit einer Rasierklinge die Wicklung längs der Stabachse aufschlitzten und den abgenommenen Streifen mit der Rückseite des Leukoplasts auf einen Karton unter Pressen aufklebten; so erhielten sie schmale Streifen, oft in stark auftretenden Streifungen und rhythmischen Helligkeitsschwankungen, auf denen sich so färberische Unregelmäßigkeiten sehr deutlich hervorhoben, besonders deutlich, wenn man den Faden vorher mit Siriusblau G extra konz. ausgefärbt hatte, da dieser Farbstoff Unregelmäßigkeiten besonders deutlich hervortreten

[1]) Monatsh. f. Seide u. Kunstseide **39**, 541 (1934). — [2]) Deutscher Färber-Kalender **43**, 20 (1934). — [3]) Leipziger Monatsschrift f. Text.-Ind. **46**, 377 (1931). — [4]) Journ. Text.-Ind. **24**, 221, 255 T (1933); vergl. diese Ztschrft. **100**, 373 (1935).

läßt. Die Methode eignet sich vor allem für die vorbeugende Materialkontrolle im Färbereibetrieb. K. Fresenius.

Farben und Lacke. Eine praktische Methode zur Bestimmung der Deckkraft von Malfarben schlagen A. E. Jacobsen und C. E. Reynolds[1]) vor: Es wird gefordert: 1. Eine einfache Haut der Farbe von einem annähernd normalen Ausbreitungsverhältnis soll genügen. 2. Die Deckkraftwerte sollen von einem nassen oder trockenen Film zu erhalten sein und unabhängige Zahlenwerte ohne Beziehung auf irgend einen anderen Anstrich der Farbe liefern. 3. Der Untergrund soll dem Auge verschwunden sein. 4. Die Wirkung der letzten Helligkeit der Farbe soll möglichst klein sein. Eine Methode, welche diese Forderungen erfüllt, wird einen Fortschritt gegenüber den gebräuchlichen Auslöschungsmethoden bedeuten, welche mehr oder weniger Begrenzungen unterworfen sind, z. B. die Notwendigkeit mehrfacher Schichten, Unbestimmtheit des Endpunktes, welcher auf Beobachtung nasser Filme gegründet ist, und teilweises Fehlen von Ansichten über die Wirkung der letzten Helligkeit der Farbe. Diese Grenzen sind eigentümlich nicht nur solchen Methoden, welche einen weißen und einen schwarzen Kontrastuntergrund benutzen, sondern auch solchen, welche Grau und Weiß benutzen, wenn als Endpunkt völliges dem Auge Verschwinden gebraucht wird. Es werden nun einige Methoden beschrieben und ihre Mängel erläutert, als weniger umständlich und zeitraubend wird folgende Methode entwickelt: Die zu untersuchende Farbe wird, nachdem man die zu benutzende Tafel oder Farbtopf und Pinsel abgewogen hat, auf praktische Art über einen Kontrastuntergrund aufgestrichen, der aus Schwarz (mit annähernd 5% Helligkeit) und Grau (25% Helligkeit) besteht. Der Endpunkt ist erreicht, wenn die Auslöschung des Kontrastes dem Auge vollständig erscheint; damit man nicht den Endpunkt überschreitet, wird für den Ungeübten empfohlen, zur Kontrolle mehrere Anstriche zu machen. Bei der Betrachtung der Farbtafeln ist eine Normallichtquelle zu empfehlen; befriedigende Ergebnisse wurden erzielt, wenn die Malproben in Armlänge und bei Nordlicht betrachtet wurden. Je nach Forderung des Sonderfalles kann die Probe mit nasser oder trockener Farbe angestellt werden. Im Falle matter Farben oder solcher, welche beträchtliche Mengen flüchtiger Stoffe enthalten, ist zu empfehlen, zwei oder möglichst drei Anstriche zu machen, um einen befriedigenden Endpunkt zu erhalten, für den Fall, daß ein Deckkraftwechsel beim Trocknen des Films eintritt. Einfaches Wägen der Farbtafel oder Wägen des Pinsels und der Farbkanne vor und nach dem Anstreichen ergibt eine leichte Berechnung der Deckkraft. Zum Studium der Mittel einer Messung des Helligkeitswechsels mit der Filmdicke bedienten sich die Verfasser der Herstellung von Auslöschkurven, wie sie G. S. Haslam[2]) erhielt, indem er die Farbe gleichmäßig auf eine Karte aufbrachte, welche aus Abstufungen von Schwarz über Grau bis auf nahezu Weiß zusammengesetzt

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 393 (1934). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **2**, 69 (1930).

war und so eine Kurve für die Helligkeitsauslöschung oder den Helligkeitszuwachs messend herstellte. Auf Grundlage dieser Messungen entstand eine Probetafel, auf der in der Mitte schachbrettartig schwarze und graue Felder, darum ein breiter Graurand und um diesen noch ein Weißrand angebracht waren und die sich zur Feststellung der Deckkraftwerte von Farben eignete. Unter den Faktoren, welche diese Deckkraftswerte beeinflussen können, spielt die Farbstoffkonzentration einer Farbe eine Rolle, wobei klar ist, daß eine Farbe um so besser deckt, je mehr im Verhältnis zum Farbstoff der Farbstoffträger abnimmt; dies wird durch Tabellen erläutert, wobei zu bemerken ist, daß Farben mit 20—30 Vol.-% Farbstoff praktisch Glanztypusfarben sind und solche mit 50—70 Vol.-% Farbstoff gewöhnlich Mattfarben; in letzteren ist gewöhnlich ein hoher Prozentgehalt an flüchtigen Stoffen, was gleichwertig mit einem Rückgang im Ausbreitungsverhältnis (auf Farbstoffbasis) ist, so daß man sich einem Verhältnis nähert, wo die Farbe mit der Malpraxis mehr übereinstimmt. Bei der Verwendung von Zinksulfid- und Titandioxydfarben ist eine praktische Farbstoffvolumkonzentration zwischen 10 und 20% die gebräuchlichste.

Weiter wird der Einfluß der Farbstoffträger beschrieben: Gereinigtes Leinöl deckt schlechter als rohes; jedenfalls hat die Helligkeit der Farbe dadurch abgenommen. Der Zusammenhang der Helligkeit einer Farbe mit ihrem Deckwert wird durch folgenden Versuch veranschaulicht: Man brachte eine Leinsaatölfarbe von 90% höchster Helligkeit durch Zusatz einer färbenden Substanz (Schwarz) allmählich auf 84 und 78% herunter; bei der Feststellung der Deckkraft wurde ermittelt, daß annähernd 7% Wachstum des Deckkraftwertes 1% Helligkeitsabnahme entspricht; benutzt man Schwarz und 25% grauen Untergrund, so entspricht 3% Deckkraftzuwachs 1% Helligkeitsabnahme. Ein anderer Faktor des Einflusses auf die Deckkraftwerte ist die Einwirkung der Farbstoffkonzentration im Film auf die letzte Helligkeit der Farbe. Obgleich dieser Einfluß bei vergleichsweise niedrigen Farbstoffkonzentrationen klar ist, so zeigt er sich doch höchst eindrucksvoll bei den Farbstoffkonzentrationen (der meisten Farben) von etwa 50%; von da an steigt die Helligkeitszunahme sehr rasch, und diese hohe Farbstoffkonzentration überdeckt dann den Bereich der Mattfarben. Man sollte daher erwarten, daß die Deckkraftwerte mit höherer Farbstoffkonzentration gesenkt würden; dafür ist aber in den Resultaten kein Beweis für diese Wirkung bei Verwendung auf einem schwarzen und 25% grauen Untergrund. Zur Zeit hat man für diese Erscheinung noch keine endgültige Erklärung; aber die Annahme von R. H. Sawyer[1]), daß ein undurchsichtigerer Film durch zunehmendes Dichtpacken des Farbstoffs hergestellt werde, scheint etwas für sich zu haben.

Wertbestimmung von Farben nach dem Deckwert: Eine Reihe von Farben wurde in handelsüblichen Farbstoffkonzentrationen hergestellt; damit wurden folgende Deckkraftwerte erhalten:

---

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 113 (1934).

Lithopone mit 28 Vol.-% Farbstoffkonzentration: Deckkraft 43.
Titan-Bariumfarbe mit 28 Vol.-% Farbstoffkonzentration: Deckkraft 58.
Lithopone hohe Stärke mit 28 Vol.-% Farbstoffkonzentration: Deckkraft 67.
Titan-Lithopone mit 28 Vol.-% Farbstoffkonzentration: Deckkraft 67.
Titan-Calciumfarbe mit 28 Vol.-% Farbstoffkonzentration: Deckkraft 74.
Zinksulfid mit 15 Vol.-% Farbstoffkonzentration: Deckkraft 108.
Titandioxyd mit 15 Vol.-% Farbstoffkonzentration: Deckkraft 180.

Die Anwendung infraroter Strahlen bei der Prüfung von Tinten und Farben bespricht C. A. Mitchell[1]). Nach einem Bericht über die Geschichte der Infrarot-Photographie geht der Verfasser auf die Eigenschaften dieser Strahlen ein, die für unseren Zweck in Betracht kommen. Die infraroten Strahlen können z. B. einerseits zahlreiche, für gewöhnliche Lichtstrahlen relativ undurchlässige Substanzen durchdringen, andererseits werden sie von gewissen Substanzen zurückgeworfen, welche gewöhnliches Licht absorbieren. Eine gute Charakteristik gibt eine Infrarotaufnahme einer Sommerlandschaft an einem nebeligen Tag. Die Lichtstrahlen scheinen nicht seitlich zerstreut, wie sonst die Lichtstrahlen durch die schwebenden Teilchen von Feuchtigkeit und Staub im Nebel, werden aber von Gras und Laubblättern reflektiert mit dem Erfolg, daß die Photographie wie eine Schneelandschaft aussieht, während aller Nebel ausgeschieden ist. Diese merkwürdigen Erscheinungen, die eine Photographie mit einer durch Cyanine oder Isocyanine sensibilisierten Bromsilberplatte, deren Sensibilität durch Behandlung mit Triäthylamin bis auf über 2000 $m\mu$ gesteigert werden kann, zeigt, stehen augenscheinlich in Verbindung mit den Erscheinungen der von J. Plotnikow und L. Splait[2]) entdeckten Longitudinalausbreitung und -zerstreuung. Diese letzteren sind aber nicht auf die infraroten Strahlen beschränkt; sie gehören auch den Strahlen des sichtbaren Teiles des Spektrums an, wenn auch in vermindertem Grad von Rot bis zum violetten Gebiet, aber sie sind dort noch nicht nachgewiesen, da ihre Wirkung auf die photographische Platte durch die Einflüsse der stärker chemisch wirksamen Strahlen überdeckt wird. Plotnikow zeigt dies, indem er einen infraroten Strahl durch einen Trog leitet und dann photographiert. In den Trog kommt die zu untersuchende Flüssigkeit. Wasser z. B. gibt auf der Platte überhaupt kein Bild; eine 5%ige Stärkelösung in 4 mm dicker Schicht liefert das Bild eines breiten Hofs; hydrolysiert man nun die Stärke durch 15 Minuten langes Behandeln mit Ptyalin (Speichelferment), so verschwindet die Lichtstreuung dieses Hofs bis auf einen schmalen Ring; die Methode eignet sich also auch zum Studium des Fortschreitens von Enzymwirkungen. In gewissen Substanzen ist diese Zerstreuung so ausgeprägt, daß manche Strahlen richtig rundherum-

[1]) Analyst **60**, 454 (1935). — [2]) Physik. Ztschrft. **31**, 369 (1930).

gebeugt werden, so daß sie zur Eintrittsstelle auch wieder austreten. Auf dieser Reflexzerstreuung beruhen nun auch Erscheinungen physiologischer Natur an lebenden Tieren, welche Plotnikow und Mitarbeiter[1]) anstellten, und die Möglichkeit, die Infrarotphotographie eines Dokuments zu machen, welches in einem verschlossenen Umschlag steckt[2]). Der Verfasser verbreitet sich nun ausführlich über die Farbstoffe, welche für Infrarotstrahlen durchlässig sind, und solche, die sie nicht durchlassen, und weist dann auf die Möglichkeit hin, Schriften, die mit zweierlei Tinten geschrieben oder mit zweierlei Farben gedruckt worden sind, zu unterscheiden. So werden durch die Infrarotphotographie Schriften mit Lampenruß oder Berlinerblau, auch solche mit Eisengallustinte, vollkommen sichtbar, aber die meisten roten, violetten oder blauen Schreib- oder Drucktinten lassen die Strahlen ebenso durch, wie das benutzte Papier. Kohlepapier ist undurchsichtig, aber ein violettes Papier, welches zu einem Briefumschlag benutzt wird, bietet gegen den Einblick eines Infrarotzensors keinen Schutz. Mitchell konnte alte Druckschrift entziffern, welche mit fremder Tinte überstrichen und unlesbar gemacht worden war, da die Tinte für Infrarot durchlässig, die alte Druckschrift undurchlässig war. Chrom-Campecheextrakttinte ist undurchlässig, auch Osmiumpyrogallattinte, aber die üblichen roten, blauen und violetten Tinten sind alle durchlässig; auch das Verhältnis des schwarzen und blauen Farbstoffs einer Tinte ist bei der Beurteilung wichtig und die Art, wie das Papier den Farbstoff aufnimmt, indem durch die Capillarwirkung der Faser eine Farbentrennung entsteht; endlich ist die Dichte oder Konzentration des Farbstoffs einer Tinte zu berücksichtigen. Zeichen- und Tintenfarben haben Unterschiede von völlig opakem Kohlenschwarz bis zur völligen Durchlässigkeit vegetabiler Lackfarben; manche davon sind auch in dicker Schicht durchlässig, andere auch in sehr dünner Schicht opak. Sepia des Tintenfischs und auch des fossilen Acanthoteuthis Sp. Oxfordclay ist ebenso opak gegen infrarote Strahlen, wie das Pigment der Negerhaut und gibt zu zahlreichen biochemischen Fragen Veranlassung; auch darüber, daß also ein Neger auf der Infrarotphotographie weiß erscheint, wie das Melanin sich verhält, aber nicht die Farbe der schwarzen Haare, welche die infraroten Strahlen absorbieren; das stimmt damit überein, daß sich die Farbstoffe in gefärbten oder ungefärbten Pelzen (E. H. Cox hat Muster zur Verfügung gestellt) normal verhalten, d. h. die Strahlen absorbieren. Flecken auf der Froschhaut, die Streifung einer Makrele sind opak. Von den Malerfarben sind durchlässig: die gelben, Cadmiumgelb, Bleichromat, gelber Oker, rotes und selbst schwarzes Schwefelantimon, ferner rotes und rotbraunes Alizarinrot, Scharlachlack, Zinnober, Cadmiumrot und Mennige; roter Ocker und rohe und gebrannte Sienna sind, wenn auch in sehr dünner Schicht durchlässig, aber Indian red ist opak. Von den Blaufarben sind reines Ultramarin, Indigo und Kobaltblau durchlässig, Berlinerblau und Turnbullsblau opak; manche Ultramarine jedoch sind teilweise opak, vielleicht infolge von Ver-

[1]) Photogr. Korrespondenz **67**, 256 (1931). — [2]) L. Splait, Arhiv Hemiju **3**, 169 (1929); Analyst **55**, 224 (1930).

unreinigungen. Der Verfasser untersuchte auch alte ägyptische Farben, mittelalterliche Manuskripte, Schmelzglasuren, Zeichenstifte und Kreiden, lebende Pflanzenteile, verkohlte Schriftstücke und schließlich Blutflecken auf Zeugstücken im infraroten Licht. In Fällen, in welchen solche Blutflecken sich nicht vom Untergrund abhoben, da der Untergrund ebenso infrarot durchlässig war, wie der Blutfleck, konnte man Abhilfe schaffen, indem man das Eisen des Hämoglobins in Berlinerblau umwandelte, welches, wie schon gesagt, für Infrarotstrahlen opak ist. Eine Diskussion beschäftigte sich noch mit den Eigenschaften des Chlorophylls im infraroten Licht.

Über die Wischfestigkeitszahl machen J. Scheiber und E. Rottsahl[1]) Mitteilungen. Für den sogenannten „Ölbedarf" von Farben kommen als Bewertungsmomente in Betracht die „Ölzahl"[2]), die Bildung einer Paste auf Basis von Leinöl, die Streichfähigkeit[3]) von Pigment-Leinölgemischen und die „Wischfestigkeit", d. h. eine Zahl, welche den minimalen Ölbedarf eines Pigment-Ölgemisches angibt, der nicht unterschritten werden kann. Zur Ermittlung dieser letzteren Zahl wurden Pigmente, und zwar a) Lithopone, b) Blanc fixe, c) Titanoxyd, d) Eisenoxydrot, e) Pulverbleiweiß und f) Bleimennige mit Bindemitteln, und zwar 1. Leinöl SZ = 2 in Xylol + Soligen[4])-Blei-Mangan, 2. Phenol-Formaldehydharz (Rosolprodukt) in denaturiertem Äthanol, 3. Schellackersatzprodukt aus Trioxystearinsäure + Oxymanilakopal (Schelloid) in denaturiertem Äthanol, 4. gereinigtem Weichmanilakopal („Blumanil") in denaturiertem Äthanol, 5. natürliches Dammarharz in Xylol, 6. Cumaronharz in Xylol, 7. Nitrowolle + präpariertem Dammar („Cellodammar") in den Verhältnissen 1:3, 1:1 und 3:1 in einer Mischung von Essigester, Butylacetat, Butanol und Toluol 1:1:1:1, 8. alkalisch aufgeschlossener Stärke (Sichelleim) in Wasser, angerieben in verschiedenen Abstufungen der filmbildenden Substanz und der Lösungsmittel zu streichfähigen Gemischen im Mörser. Von diesen in der Zusammensetzung genau bekannten Mischungen wurden Anstriche auf Glas gemacht, an der Luft einige Tage trocknen gelassen und die gut getrockneten Filme auf ihre Wischfestigkeit geprüft, indem man Zeugstreifen von dunkler, bezw. heller Farbe benutzte. Als Grenze wurde das Auftreten einer eben deutlich werdenden und gleichzeitig dauernden Abwischbarkeit angesehen und so die „Wischfestigkeitszahl" als die zur Erzielung dieses Effekts benötigte Menge Filmbildner, ausgedrückt in Grammen je 100 *g* Pigment, erhalten. Versuche mit den oben genannten Materialien zeigten, daß für jedes Pigment die Wischfestigkeitszahlen praktisch gleich sind, oder daß der Bindemittelbedarf eines Pigments konstant ist, unabhängig von der Natur des besonderen Bindemittels; sie

---

[1]) Farbe u. Lack 1934, S. 159. — [2]) Hans Wolff, G. Zeidler und W. Toeldte, Farbenztg. **33**, 2729 (1928); **34**, 1901 (1929). C. P. van Hoek, Farbenztg. **34**, 1784 (1929). — [3]) Hans Wolff, Farbenztg. **34**, 2667 (1929); **37**, 374, 801 (1932); Hans Wolff und G. Zeidler, Farbenztg. **38**, 1495 (1933). — [4]) Über Soligen-Trockenstoffe siehe Meidert, Chem. Ztg. **52**, 859 (1928).

sind z. B. für Lithopone 11—12, für Blanc fixe 14 (bis 17,2 für Stärke), für Titanoxyd 12,6—13,8, für Eisenoxydrot 27—29,6, für Bleiweiß 8,8 bis 10,2 für Mennige 3,4—4. Diese überraschende Tatsache ist praktisch vorteilhaft, weil für ein Pigment die Gebrauchsmittelmenge für alle Bindemittel feststeht, wenn man eine Probe ausgeführt hat. Da nun weitere Versuche ergeben haben, daß die Wischfestigkeitszahlen rund die Hälfte der zugehörigen Ölzahl betragen, so genügt eine einfache Ölzahlbestimmung zur Ermittlung der zur Erzielung eines wischfesten Films nötigen Bindemittelmenge und endlich, da die Ölzahlen der Pigmente annähernd bekannt sind, so ist leicht zu kontrollieren, ob die Gehalte an Bindemitteln nicht unterhalb der noch als zulässig anzusehenden Norm liegen.

Über physikalische Methoden zur Anstrichprüfung berichtet J. A. Frome Wilkinson[1]). Die Normung der Anstrichstoffe mit komplizierterem Lackbindemittel kann nicht nach der Zusammensetzung, sondern nur nach anstrichtechnischen Eigenschaften erfolgen. Zur Bestimmung der letzteren sind physikalische Prüfmethoden erforderlich. Die zur Untersuchung kommenden Anstrichfilme müssen eine einheitliche Decke aufweisen (Filmerzeugung durch Aufschleudern) und unter konstanten Bedingungen getrocknet werden. Zur Härtemessung hat der Verfasser einen einfachen Pendelapparat konstruiert (Abbildung im Original). Zur Elastizitätsprüfung eignet sich die Dornbiegeprobe. Durch Verwendung eines elektrischen Indikators läßt sich die Prüfung derart verfeinern, daß auch mit bloßem Auge nicht erkennbare Risse feststellbar sind. Zu diesem Zweck wird die Anstrichprobe mit der Biegestelle auf einen Streifen Filtrierpapier gepreßt, welcher mit einer starken Salzlösung getränkt ist und auf einer Metallplatte aufliegt. Wird dann an die Anstrichprobe und an die Metallplatte eine elektrische Spannung angelegt, so tritt Stromschluß ein und das Voltmeter gibt einen Ausschlag, sobald der Anstrichfilm an der Biegestelle Risse aufweist. Zur Entwicklung der Haltbarkeit von Anstrichen dürfte sich das Verfahren eignen, wonach bestimmte zahlenmäßige Eigenschaften des Anstriches und deren zeitliche Veränderung zu der Haltbarkeit in Beziehung gesetzt werden.

Zur Bestimmung der anorganischen Bestandteile in Sikkativen, Lacken und Farbbindemitteln macht C. P. A. Kappelmeier[2]) eine Bemerkung. Beim direkten Veraschen können durch Verstauben mit dem Ruß Verluste entstehen und sich durch Umsetzen mit dem Tiegelmaterial (Porzellan, Quarz) störende Silicate bilden. Der Verfasser zieht daher ein Ausschütteln der Mineralstoffe mit anorganischen Säuren, vorzugsweise 4 n-Salpetersäure unter Zusatz von etwas 3%igem Wasserstoffsuperoxyd aus der in Äther, Benzol oder in einer Mischung beider gelösten Substanz vor. Doppelte Ausschüttelung bewirkt meistens quantitative Abtrennung der aus Oxyden bestehenden Mineralstoffe.

[1]) Oil Colour Trades Journ. **82**, 1180 (1932); Journ. Oil Colour Chem. Assoc. **15**, 259 (1932); durch Chem. Zentrbl. **103**, II, 3787 (1932). — [2]) Verfkroniek **8**, 22 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 1780 (1935).

In einzelnen Fällen von komplexen organischen Verbindungen (einigen Resinaten) muß vorher mit alkoholischer Kalilauge heiß aufgeschlossen werden. K. Fresenius.

Eine Methode zur Messung der Viscositätscharakteristik von Ölen entwickeln W. B. Mc. Cluer und M. R. Fenske[1]). Nach einer Erörterung über die Bedingungen, die an ein gutes Schmiermittel gestellt werden in bezug auf Schmierfähigkeit bei extrem niedrigen und hohen Temperaturen, werden die Methoden zum Messen und Vergleichen von Ölen in bezug auf die Wandlung ihrer Viscosität mit der Temperatur angeführt und Literaturnachweise gegeben. Diese Methoden beruhen entweder auf direkten Listen der Viscositätstemperaturen oder auf Vergleichen mit gewissen Spezial-Öltypen, aber keine dieser Methoden gibt einen quantitativen Ausdruck für die wirkliche Viscosität bei hoher oder niedriger Temperatur. Also fordert praktische technische Nützlichkeit Fundamentaleinheiten, wie stoke und poise, [1 Poise (nach Poiseville) = Viscositätskoeffizient $\eta = (ML-1T^{-1})$] an Stelle von willkürlichen Viscositätseinheiten, diese Forderung wird von Sayboldt unterstützt. Die Verfasser schlagen deshalb folgende Methode vor, welche die Viscositätstemperaturcharakteristiken von Schmierölen von relativ einfachen Handgriffen und Vorschriften abhängig sein läßt und in mathematische Beziehungen bringt: 1. Als Standardöl wird ein einfacher Öltypus gewählt. 2. Es werden Vergleiche von Ölen gleicher Viscosität bei 210° F (= 98,9° C) gemacht. 3. Die 100° F (= 37,8° C) Viscosität des Standardöls wird im Maß der 210° F (= 98,9° C) Viscosität in Form einer einfachen Gleichung ausgedrückt. 4. Die Viscosität des Standardöls kann für jede andere Temperatur durch bekannte Gleichungen ermittelt werden. 5. Alle Öle, welche auf die Normaltemperatur 210 F = (98,9° C) umgerechnet sind, haben ein bestimmtes Viscositätsverhältnis bei 0° F (= −17,8° C) zum Standardöl. 6. Die 100° F (= 37,8° C) Viscosität eines beliebigen Öles, dessen Viscosität bei 0° F (= −17,8° C) und 210° F (= 98,9° C) bekannt ist, kann berechnet werden. 7. Die mathematisch ermittelten Resultate können durch ein einfaches Nomogramm genau ausgedrückt werden. [Die ASTM Gleichung[2]) = log log (KV +0,8) = A log T+B, wobei KV die kinematische Viscosität[3]) in Centistokes, T = absolute Temperatur A und B Konstante sind. Die Verfasser haben die erforderlichen Tabellen und Nomogramme geliefert, welche im Original einzusehen sind. Der Anfangspunkt dieser Tabellen und Nomogramme liegt bei 0° F (= −17,8° C). K. Fresenius.

Teerprodukte. Die Möglichkeit der Kreosotbestimmung in Braunkohlenteeröl mit Alkalilauge haben R. Fridli und B. v. Raffay[4]) kritisch nachgeprüft. Dabei zeigte es sich, daß je nach der Kreosotkonzentration im Teeröl eine bestimmte Alkalikonzentration an-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 389 (1934). — [2]) American Society for Testing Materials for developing the viscosity temperature chart designated as D–341–32–T. — [3]) $= \frac{\text{Viscosität}}{\text{Dichte}}$. — [4]) Magyar chem. Folyóirat **40**, 125 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 161 (1935).

zuwenden ist, indem kreosotärmere Öle mit verdünnteren, kreosotreichere mit konzentrierteren Laugen ausgeschüttelt werden müssen. In Gegenwart von mehr als 40% Kreosotgehalt muß die Probe zuvor mit Neutralöl verdünnt werden. Die geeignetste Laugenkonzentration ist daher bei jedem Braunkohlenteeröl zuvor experimentell zu bestimmen.

Eignungsprüfungen von Brikettpech haben W. Reerink und E. Goecke[1]) hinsichtlich dessen Bedeutung für den Brikettierungsvorgang durchgeführt. Für die Bestimmung der Abhängigkeit der Viscosität des Pechs von der Temperatur wird die Höhe des Verdrehungswinkels eines in das Pech tauchenden Cylinders bestimmt, wobei die Verdrehung durch die Umdrehung eines gleichachsigen äußeren Cylinders bewirkt wird. Ferner wird in der Originalarbeit eine Vorrichtung zur Schnellbestimmung der relativen Pechviscosität bei 100° nach der Methode der Ausziehgeschwindigkeit beschrieben. Im einzelnen wird fernerhin auf Zusammenhänge zwischen Erweichungspunkt und Viscosität, Einfluß der Pechbeschaffenheit auf den Pechverbrauch beim Brikettierungsvorgang, sowie auf den Einfluß der Kohlebeschaffenheit auf den Pechverbrauch und die Brikettgüte eingegangen. Die Laboratoriumsbrikettierung wurde dabei nach dem Verfahren von H. Broche und H. Nedelmann[2]) durchgeführt. H. Brückner.

[1]) Glückauf **71**, 77 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2923 (1935). — [2]) Glückauf **69**, 233 (1933).

Berichtigung.

In Heft 3/4 dieses Bandes muß es auf Seite 86, Zeile 12 von oben heißen „abweichenden Säuregehalt" statt „abweichende Säure."

Auf Seite 89 muß die Zeile 7 von oben lauten „löst man warm mit 100—120 *ccm* Wasser und 10 *ccm* Schwefelsäure (1:1).

Auf Seite 93 kommt folgende Anmerkung „mit völlig oxydiertem Eisen (S. 89, 2. Absatz)." Diese Anmerkung bezieht sich auf das Wort „Probelösung" Zeile 5 von unten.

Seite 95, Zeile 10 von oben ist hinter „Spezialliteratur" einzufügen „über Gesteinsanalyse".

Über die Titration von Wasserstoffsuperoxyd neben Oxalsäure (Alkalioxalat).

Von

A. Simon und Th. Reetz.

[Eingegangen am 16. März 1936.]

In einer früheren Mitteilung[1]) hatten wir eine Methode beschrieben, die die bisher in der Bleicherei üblichen Verfahren zur Titration von Wasserstoffsuperoxyd neben Oxalsäure wesentlich abkürzte. Sie beruhte auf dem Zusatz von ammoniakalischer $Ca(NO_3)_2$-Lösung zur Untersuchungsflüssigkeit und Zerstören des Wasserstoffsuperoxyds unter Kochen mit Zusatz von $FeCl_3$. Dabei bildeten sich geringe Mengen CaO_2, die sich der Zersetzung entzogen und die Oxalsäurewerte, wenn auch unbedeutend, so doch zu hoch ausfallen ließen. Im folgenden teilen wir in Fortsetzung dieser Untersuchungen eine Methode mit, die ohne $Ca(NO_3)_2$ auskommt und diese Fehlerquelle umgeht. Die Befürchtungen, daß Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von $Fe(OH)_3$ gelöste Oxalsäure oder Oxalate beim Kochen in alkalischer Lösung oxydieren würde, hat sich nicht bestätigt. Es gelingt deshalb die Zerstörung des Wasserstoffsuperoxyds in alkalischer Lösung mit $FeCl_3$ oder Mangansalz[2]) als Katalysator, ohne daß $(COOH)_2$ oxydiert wird.

Wie in der früheren Mitteilung beschrieben, bestimmen wir zuerst in saurer Lösung in üblicher Weise durch Titration mit $KMnO_4$ die Summe $H_2O_2 + (COOH)_2$. In einer zweiten Probe wird dann durch Zusatz von NH_3 oder NaOH und $FeCl_3$ oder Mangansalz als Katalysator das Wasserstoffsuperoxyd durch 5 Minuten langes Kochen zerstört, nun mit Schwefelsäure oder Zimmermannscher Lösung angesäuert und noch heiß die Oxalsäure mit 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung titriert. Das Wasserstoffsuperoxyd errechnet sich aus der Differenz. Wir belegen diese Methode durch die in der Tabelle S. 322 zusammengestellten Ergebnisse.

Wie man aus diesen Werten entnehmen kann, ist der Zusatz von $Ca(NO_3)_2$ unnötig und werden Oxalate auch in Lösung durch H_2O_2 bei Gegenwart von $Fe(OH)_3$ nicht oxydiert, selbst nicht nach 24stündigem Stehen, so daß man bei Serienanalysen nicht sofort zu titrieren braucht.

[1]) Diese Ztschrft. **104**, 249 (1936). — [2]) Das Mangansalz haben wir in Form von Permanganat angewendet, und zwar wurde 1 *ccm* 0,001 n-$KMnO_4$-Lösung zugesetzt.

Tabelle.

Nr.	Ansatz (ausgedrückt in *ccm* 0,1 n-Lösung)	H_2O_2 zerstört mit	Zeit bis zur Titration	Angesäuert mit	$(COOH)_2$	H_2O_2 aus Differenz	Mittlerer Fehler $(COOH)_2$ %	Mittlerer Fehler H_2O_2 %
1	$(COOH)_2$ = 13,33 H_2O_2 = 20,85 34,18 $FeCl_3$ = 1	5 *ccm*[1]) 2 n-Natronlauge 5′ gekocht	10′	H_2SO_4	13,35 13,40 13,40 13,37 13,36 13,34 13,36 13,37	20,83 20,78 20,78 20,81 20,82 20,84 20,82 20,81	+0,3	−0,2
2	$(COOH)_2$ = 13,33 H_2O_2 = 72,98 86,31 $FeCl_3$ = 1	5 *ccm* Natronlauge, bezw. 2 *ccm* 2 n-Natronlauge 5′ gekocht	10′	H_2SO_4	13,37 13,34 13,36 13,38 13,35 13,36	72,94 72,94 72,95 72,93 72,96 72,95	+0,2	−0,04
3	$(COOH)_2$ = 13,33 H_2O_2 = 20,85 34,18 $FeCl_3$ = 1	4 *ccm* 2 n-Natronlauge[2]) aus Na (pro analysi) 5′ gekocht	10′	H_2SO_4	13,37 13,32 13,32 13,33 13,34	20,81 20,86 20,86 20,85 20,85	+0,08	±0
4	Ansatz wie 3	4 *ccm* Natronlauge aus Na nach 12 Stdn. gekocht	720′	H_2SO_4	13,35 13,32 13,34	20,83 20,86 20,85	+0,08	±0
5	$(COOH)_2$ = 13,33 H_2O_2 = 72,98[3]) 86,31 FCl_3 = 1	4 *ccm* Natronlauge aus Na nach 12 Stdn. Stehen gekocht	720′	H_2SO_4	13,32 13,30 13,31	72,99 73,01 73,00	−0,2	+0,03
6	$(COOH)_2$ = 13,33 H_2O_2 = 20,85 34,18 $KMnO_4$ = 1 ccm 0,001 n-Lösung	5 *ccm* Natronlauge 5′ gekocht	10′	H_2SO_4	13,45 13,37 13,37 13,35 13,38	20,73 20,81 20,81 20,83 20,80	+0,4	−0,3
7	$(COOH)_2$ = 13,33 H_2O_2 = 20,85 34,18 $FeCl_3$ = 1	10 *ccm* 15 %iges Ammoniak	10′	H_2SO_4	13,59 13,59 13,54 13,57	20,59 20,59 20,64 20,60	+1,8	−1,2
				Zimmermannsche Lösung, bezw. H_3PO_4	13,36 13,47 13,48 13,44	20,82 20,71 20,70 20,77	+0,8	−0,4

[1]) Diese gewöhnliche Natronlauge des Platzes hatte einen Eigenverbrauch von 0,04 *ccm* 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung, so daß die Fehler in Wirklichkeit noch geringer sind. — [2]) Die Natronlauge Merck pro analysi aus Na hat keinen Eigenverbrauch von 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung. — [3]) Das Wasserstoffsuperoxyd kam als ~ 0,2 n-Lösung, also mit 35 *ccm* zur Anwendung.

Der Zusatz von $FeCl_3$ oder $KMnO_4$ ist aber unbedingt notwendig, da sonst auch in natronalkalischer Lösung nach längerem Kochen das Wasserstoffsuperoxyd nicht vollständig zerstört wird, während bei Gegenwart dieser Katalysatoren auch 3Min. Kochen genügen. Bei Verwendung von Ammoniak muß dieses wiederholt während des Kochens ersetzt werden, da es sonst verdampft, ehe das Wasserstoffsuperoxyd völlig zerstört ist, das in neutraler, bezw. saurer Lösung auch bei längerem Kochen nicht völlig zerfällt.

Der Jahrhundertstiftung unserer Hochschule sind wir für Bereitstellung von Mitteln zu Dank verpflichtet.

Dresden, Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie der Technischen Hochschule.

Zur Bestimmung von Tellur im Stahl.

Von

Prof. E. Deiß und **Prof. H. Leysaht.**

[Eingegangen am 18. Mai 1936.]

Für die Untersuchung von tellurhaltigen Stahlproben war ein Verfahren zur Bestimmung des Tellurgehalts und dessen Prüfung auf Zuverlässigkeit erforderlich. Da im Schrifttum Angaben über ein geeignetes Verfahren nicht enthalten waren, wurden Versuche mit einer tellurfreien Stahlprobe in der Weise durchgeführt, daß zu Auflösungen des Stahls in Säuren abgemessene Mengen einer Tellurlösung zugefügt und die Tellurmengen analytisch bestimmt wurden.

1. Versuchslösung.

Für die Versuche diente eine Auflösung von etwa 0,25 *g* Tellur in Salpetersäure, die auf 250 *ccm* aufgefüllt wurde. Der Vorratslösung wurden 10 *ccm* entnommen; nach wiederholtem Eindampfen mit Salzsäure wurde auf 100 *ccm* verdünnt, die Lösung mit 25 *ccm* konz. Salzsäure versetzt und in der Kälte mit gasförmiger schwefliger Säure gesättigt. Nach Absitzenlassen des ausgefällten Tellurs wurde der Niederschlag in einen Porzellanfiltertiegel filtriert, Tiegel samt Inhalt erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser ausgewaschen und schließlich mit Alkohol und Äther und kurze Zeit bei 105° im Trockenschrank getrocknet[1]).

Die Analyse von zwei Anteilen (je 10 *ccm* Lösung) ergab bei Versuch 1: 0,0102 *g* Te; bei Versuch 2: 0,0102 *g* Te.

[1]) Vergl. hierzu die Angaben in den Mitteilungen des Chemikerfachausschusses der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute, 2. Aufl., S. 261 (1931).

2. Versuche mit einer Stahlprobe.

Zur Verwendung gelangte eine Stahlprobe folgender Zusammensetzung:
0,18% Kohlenstoff; 0,22% Silicium; 0,44% Mangan; 0,008% Phosphor; 0,029% Schwefel; 0,07% Nickel; 0,13% Chrom; geringe Mengen Kupfer.

Für die Ermittlung eines Tellurgehalts ist zu beachten, daß in jedem Fall vor der Abscheidung des Tellurs die Kieselsäure entfernt werden muß.

Bei den Versuchen wurde die Tellurlösung (je 10 *ccm* obiger Lösung) sofort nach dem Auflösen der Probe in Salpetersäure zugegeben.

Arbeitsweise. 5 oder 10 *g* Späne werden mit Salpetersäure (D 1,2) gelöst und der Lösung 10 *ccm* Tellurlösung zugefügt. Die Lösung wird eingedampft, dann wird zur Vertreibung der Nitrate auf der Asbestplatte geglüht, bis die Stickoxyde vertrieben sind. Nach dem Erkalten wird der Rückstand mit starker Salzsäure gelöst, die Lösung eingedampft und bei 135° zum Unlöslichmachen der Kieselsäure erhitzt. Nach dem Abkühlen wird wieder mit Salzsäure aufgenommen, die abgeschiedene Kieselsäure abfiltriert und mit Salzsäure ausgewaschen. Man bringt die gesamten Filtrate — nötigenfalls durch Einengen — auf etwa 100 *ccm*, leitet schweflige Säure ein und gibt ein Körnchen Jodkalium dazu. Unter Reduktion von $Fe^{\cdots}$ zu $Fe^{\cdot\cdot}$ fällt das vorhandene Tellur aus, das sich bei weiterem Einleiten von schwefliger Säure zusammenballt und zu Boden setzt. Das abgeschiedene Tellur wird in gleicher Weise wie oben beschrieben abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet.

Bei drei Versuchen mit verschiedenen Stahleinwagen wurden folgende Tellurmengen gefunden:

Versuch 1	(Einwage 5 *g*)	0,0104 *g* Te
„ 2	(Einwage 5 *g*)	0,0104 *g* Te
„ 3	(Einwage 10 *g*)	0,0104 *g* Te.

Die angegebene Arbeitsweise für die Trennung des Tellurs von Eisen liefert hiernach durchaus brauchbare Werte.

Ätherverfahren.

Des weiteren wurde noch untersucht, wie sich das Ätherverfahren nach J. W. Rothe[1]) für die Trennung von Tellur und Eisen eignet.

Hierzu wurden zweimal je 5 *g* Stahl mit Salpetersäure gelöst und jedesmal 10 *ccm* Tellurlösung zugesetzt; dann wurde die Lösung nach Abscheidung der Kieselsäure in üblicher Weise für das Ausäthern nach Rothe vorbereitet[2]). Bei der Ausätherung selbst wurde einmal in der üblichen Weise ohne Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd gearbeitet; bei

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **40**, 809 (1901). — [2]) Vergl. O. Bauer und E. Deiß, Probenahme und Analyse von Eisen und Stahl, 2. Aufl., S. 166 (1922).

einem zweiten Versuch wurden der Äther-Salzsäure beim Nachschütteln einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt.

Die von Eisen befreiten Lösungen wurden dann durch Abdampfen von Äther befreit; der Rückstand wurde mit Salzsäure aufgenommen, das Tellur durch schweflige Säure abgeschieden.

In der von Eisen befreiten Lösung wurde gefunden:

Versuch 4 (ohne H_2O_2-Zugabe)	Versuch 5 (mit H_2O_2-Zugabe)
0,0068 *g* Te	0,0082 *g* Te.

Um festzustellen, wo der fehlende Rest des zugesetzten Tellurs sich befand, wurde auch die ätherische Eisenlösung bei beiden Versuchen auf Tellur geprüft. Die Prüfung hatte folgendes Ergebnis:

	Versuch 4	Versuch 5
Ätherische Eisenlösung	0,0036 *g* Te	0,0018 *g* Te
Gesamtmenge	0,0104 *g* Te	0,0100 *g* Te.

3. Zusammenfassung.

1. Für die Ermittlung von Tellur im Stahl wurde eine Arbeitsweise angegeben. Bei der üblichen Art der Abscheidung von Kieselsäure treten keine Verluste an Tellur auf.

2. Das Ätherverfahren nach Rothe läßt sich zur Trennung von Eisen und Tellur nicht verwenden, da das Tellur sich zwischen ätherischer Eisenlösung und der salzsauren eisenfreien Lösung verteilt.

Berlin-Dahlem, Staatliches Materialprüfungsamt, 12. Mai 1936.

Aussalzen.

Einfluß der Ammoniumsalze auf die Löslichkeit des Nicotins.

Von

Dr. B. V. J. Cuvelier,

Chef des travaux an dem Laboratorium für Analytische Chemie der Universität Gent.

[Eingegangen am 7. März 1936.]

Es ist schon lange bekannt, daß die Löslichkeit organischer Stoffe durch Hinzufügen mineralischer Salze zurückgedrängt werden kann. Beispiele dafür haben wir bei der Bereitung organischer Stoffe, in der Färberei und, in den letzten Jahren, auch bei allerlei mikrochemischen Aussalzungsreaktionen.

Gesetzt, A sei eine bestimmte Menge eines organischen Stoffes, die bei einer bestimmten Temperatur gerade in 100 *g* Wasser löslich ist, und B eine bestimmte Menge eines Mineralsalzes. Fügt man zu der Lösung

von A in 100 *g* Wasser B hinzu, so wird ein Teil von A aus der Lösung als feste Phase oder Flüssigkeit abgeschieden werden. Die ausgeschiedene Menge von A hängt von der hinzugefügten Menge B, wie auch von der Natur des benutzten Salzes, ab. Das Zurückdrängen der Löslichkeit durch das Salz B rührt daher, daß das Salz B für sich selbst eine bestimmte Menge Wasser beansprucht und diese Menge der gesättigten Lösung von A entzieht. Die hierbei erforderliche Menge Wasser wird Hydratationswasser des B-Salzes genannt. Der Hydratationswert eines Salzes hängt ab: von der Natur des Aussalzungssalzes, von der Temperatur und von der Konzentration der Lösung des Salzes A.

Zweck.

Die hier besprochene Untersuchung bezweckte die Wahl des passenden Salzes bei mikrochemischen Reaktionen. Auf Grund meiner Resultate habe ich darzulegen versucht, weshalb das Ammoniumsulfat bei Aussalzungsstudien so vielfältig Anwendung findet und weshalb Phosphat für Aussalzungsreaktionen weniger geeignet ist. Die Untersuchung, welche in diesem Falle mit Nicotin ausgeführt wurde, habe ich auch an anderen organischen Flüssigkeiten geprüft und ebenso an krystallinischen Verbindungen, deren verschiedene Löslichkeiten eine Trennung voneinander ermöglichen. Immer erhielt ich dieselben wechselseitigen Beziehungen zwischen den untersuchten Salzen. Nicotin gab ich den Vorzug, weil das Nicotin-Wasser-System ein abgeschlossenes Trennungsgebiet gewährt und ich untersuchen wollte, wie jenes Trennungsgebiet unter dem Einfluß des Salzzusatzes sich änderte.

Arbeitsweise.

Zu genau abgewogenen Mengen Nicotin (Merck puriss. 6751) wurden abgewogene Mengen Salz hinzugefügt; dann wurde mit einer zur Auflösung des Salzes bei bestimmter Temperatur hinreichenden Menge Wasser titriert. Man titriert, bis man das Gleichgewicht erreicht, bei dem ein Tropfen Wasser den milchartigen Zustand in einen hellen umwandelt. Aus der in diesem Gleichgewichtsmoment vorhandenen Menge von Salz und Wasser kann man berechnen, welche Menge Nicotin bei einer bestimmten Salzkonzentration in einer gesättigten Lösung gerade enthalten ist.

Resultate.

Die erhaltenen Resultate sind der Raumersparnis wegen nur in Form von Kurven mitgeteilt. Abb. 31 (S. 327) zeigt das Aussalzungsvermögen verschiedener Ammoniumsalze bei 50° C, Abb. 32 (S. 327) das Aussalzungsvermögen von Ammoniumsulfat bei verschiedener Temperatur.

Diskussion.

1. Aus den Kurven ergibt sich, daß von allen untersuchten Salzen das Ammoniumsulfat weitaus das stärkste Aussalzungsvermögen besitzt.

Unter Aussalzungsvermögen ist zu verstehen: die Menge von organischem Stoff, hier Nicotin, welche durch eine bestimmte Menge Salz abgeschieden wird. Das maximale Aussalzungsvermögen liegt in der Nähe der gesättigten Salzlösung.

2. Ammoniumnitrat und Ammoniumrhodanid sind zum Aussalzen von Nicotin keineswegs geeignet.

3. Bei der Auswahl des Salzes muß man außer der Hydratation des Salzes auch dessen Löslichkeit in Betracht ziehen. Die Kurven zeigen, daß das Phosphat, obschon es viel stärker hydratisiert ist als das Acetat und das Carbonat, doch ein geringeres Aussalzungsvermögen besitzt als eines der beiden anderen Salze, die im Gegenteil viel stärker löslich sind und also eine viel höhere Konzentration erreichen können, wodurch das Aussalzungsvermögen des Phosphates schließlich übertroffen wird.

4. Mikrochemisch ist es wünschenswert, daß das benutzte Salz sich schnell auflöst. Man arbeite darum vorzugsweise mit sehr fein pulverisiertem Salz, wodurch man die relativ möglichst große Oberfläche bekommt und also auch das schnellste Auflösen.

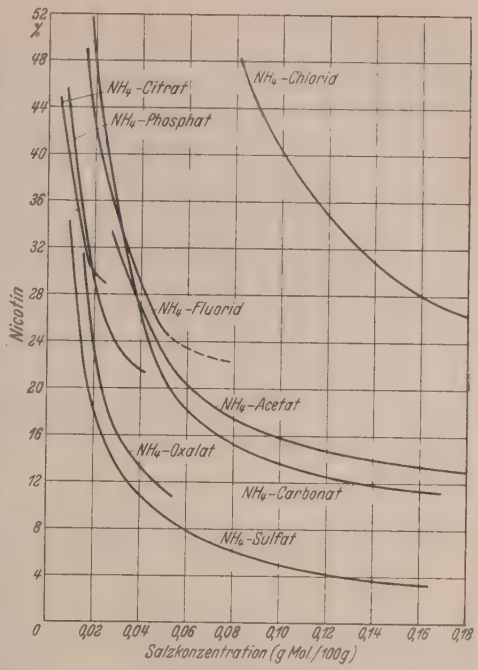


Abb. 31.

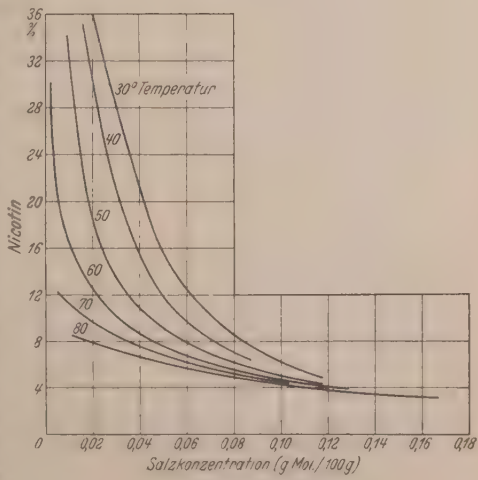


Abb. 32.

5. Die Temperatur kann einen großen Einfluß auf den Verlauf der

Aussalzung ausüben. Die Kurven der Abb. 32 (S. 327) zeigen, daß bei Nicotin die Temperatur günstig mitwirkt, vor allem bei kleinen Salzkonzentrationen. Auf das maximale Aussalzungsvermögen scheint jedoch die Temperatur wenig von Einfluß zu sein.

Zusammenfassung.

Der Einfluß von Salzen auf die Löslichkeit von Nicotin in Wasser wurde untersucht im Hinblick auf die passende Wahl eines Salzes bei mikrochemischen Aussalzungsreaktionen. $(NH_4)_2SO_4$ hat sich dafür als am besten geeignet erwiesen wegen seines starken Hydratationsvermögens sowie seiner großen Löslichkeit.

Über die Bicarbonat-Methode der qualitativen chemischen Analyse der Kationen.

Von

A. B. Lewin.

Laboratorium für analytische Chemie am „Uraler Industrial-Institut" Swerdlowsk.

[Eingegangen am 30. Dezember 1935.]

Die vorliegende Arbeit hat, wie zahlreiche vorher bereits veröffentlichte, das Ziel, eine qualitative Analysenmethodik der Kationen ohne Verwendung von Schwefelwasserstoff zu geben.

Wenn auch die früheren Arbeiten den Schwefelwasserstoff aus der Praxis der qualitativen chemischen Analyse der Kationen ausschlossen, so hatte man trotzdem nach der Gruppentrennung der Kationen noch mit Schwefelverbindungen zu tun. Mit anderen Worten, die Schwefelverbindungen und ihre Eigenschaften bildeten die Grundlage der qualitativen chemischen Analyse.

Die große pädagogische und praktische Bedeutung der Schwefelverbindungen in der qualitativen chemischen Analyse sei dabei nicht bestritten, dennoch ist es des Versuches wert, eine Methodik zu schaffen, die vollständig sowohl die Anwendung von H_2S als auch — nach Möglichkeit — der Schwefelverbindungen ausschaltet, und zwar bei den Gruppeneinteilungen der Kationen, wie auch bei ihren Identifikationsreaktionen.

Bis jetzt ist die Anwendung von Alkalibicarbonaten sowohl als Gruppenreagens wie als spezifisches Reagens noch nicht systematisch untersucht worden.

Am zweckmäßigsten schien es, die Alkalibicarbonate — insbesondere das Ammoniumbicarbonat in der einen oder anderen Weise zur Abtrennung der Erdalkalien von den Kationen der übrigen Gruppen zu benutzen, wobei man die gute Löslichkeit des Ba-, Sr-, Ca-Bicarbonats

ausnutzte. In der Praxis mußte man hiervon leider Abstand nehmen, da als Folge der Hydrolyse von Ammoniumbicarbonat stets Ammoniumhydroxyd entsteht, infolgedessen bleiben die genannten Erdalkali-Ionen nur zum Teil in Lösung. Ohne das Ziel quantitativer Abtrennung der Kationen zu erstreben, ist es natürlich doch notwendig, die Gruppentrennungen möglichst quantitativ zu gestalten. Wie aus den folgenden Analysen ersichtlich sein wird, sind bei den aufgenommenen Methoden Fälle vorhanden, in denen keine völlige Trennung der Kationen erfolgt, d. h. zum Teil bleiben diese in der Lösung, zum Teil im Niederschlag; man kann sich damit zufrieden geben, falls es sich nicht um Gruppentrennungen handelt, denn das widerspricht nicht dem Sinn der qualitativen Analyse.

Es ist noch vorher zu bemerken, daß die Methode hauptsächlich deshalb Bicarbonatmethode genannt wurde, weil Bicarbonate dabei zur Verwendung kommen, durchaus aber nicht deswegen, weil diese Bicarbonate — wie man sehen wird — eine neue Gruppierung der Kationen zur Folge haben, zum Unterschied von dem sogenannten klassischen Analysengang der Kationen.

Wie üblich werden zuerst mit Salzsäure Chloride des Bleis, Silbers und einwertigen Quecksilbers abgetrennt, deren Analyse in bekannter Weise vorgenommen wird.

Die in Lösung gebliebenen Salze des Bleis, wie die des Bariums, Strontiums und Calciums fallen beim Erhitzen mit Schwefelsäure aus. Calcium fällt aber dabei nur teilweise aus; teilweise bleibt es in Lösung[1]). Strontiumsulfat fällt quantitativ aus. Nach derart erfolgter Abtrennung von Blei, Silber, einwertigem Quecksilber, Barium, Strontium und einem Teil des Calciums wird die Lösung mit Kalilauge in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd kurze Zeit gekocht. Hierdurch trennt man Aluminium, Chrom, Zink, Zinn, Antimon und Arsen, die in Lösung bleiben, von Magnesium (Calcium z. T.), dreiwertigem Eisen, vierwertigem Mangan, zweiwertigem Nickel, dreiwertigem Kobalt, zweiwertigem Quecksilber, zweiwertigem Kupfer, Wismut und Cadmium, die in den Niederschlag gehen.

Es bietet keine Schwierigkeit, in der alkalischen Lösung ein oder das andere Kation nachzuweisen. Aus dem mit KOH erhaltenen Niederschlag läßt sich durch Behandeln des gesamten Niederschlags mit 0,5 n-Salzsäure der größte Teil des Kobaltoxydhydrats und Mangandioxydhydrats abtrennen, die ungelöst bleiben, während die Chloride von Magnesium, Calcium, dreiwertigem Eisen (Mangan z. T.), Quecksilber, Kupfer, Wismut und Cadmium in Lösung gehen. Aus dieser Lösung fällt man in der Kälte mit einem Überschuß einer gesättigten Ammoniumbicarbonatlösung das Calcium (nicht vollständig), Mangan und Cadmium.

[1]) Löslichkeit in 100 g Wasser bei 18°: $BaSO_4$ $2{,}22 \cdot 10^{-4}$ g; $SrSO_4$: $11{,}4 \cdot 10^{-3}$ g, $CaSO_4$: 0,2016 g.

Schema des Analysenganges.

Möglicherweise vorhanden: $Pb^{\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $As^{\cdot\cdot\cdot}$, $As^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$, $Sb^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ + HCl

Niederschlag Ag, HgI Pb. Trennung und Prüfung wie üblich.

Filtrat: $Pb^{\cdot\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $As^{\cdot\cdot\cdot}$, $As^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$, $Sb^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ + H_2SO_4, erhitzen.

Niederschlag: Pb, Ba, Sr, Ca + NaOH

Filtrat: $(Ca^{\cdot\cdot})$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $As^{\cdot\cdot\cdot}$, $As^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$, $Sb^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ + KOH + H_2O_2, gekocht.

Niederschlag: Ba, Sr, $Ca^{2})$ + Na_2CO_3 konz. Lösung; Kochen, Waschen bis zum Verschwinden von $SO_4^{\prime\prime}$; lösen in CH_3COOH.

Prüfung: 1. $Ba^{\cdot\cdot}$ als $BaCrO_4$, 2. $Sr^{\cdot\cdot}$ mit gesätt. Lösung $(NH_4)_2SO_4$, nach Abtrennung d. $Ba^{\cdot\cdot}$, 3. $Ca^{\cdot\cdot}$ mit $(NH_4)_2C_2O_4$ als CaC_2O_4, nach Abtrennung d. $Sr^{\cdot\cdot}$.

Filtrat: $Pb(ONa)_2$ Prüfung: + H_2SO_4 — Überschuß $PbSO_4$ ↓

Niederschlag: Mg$^{\cdot\cdot}$, $(Ca^{\cdot\cdot})$, FeIII, MnIV, NiII, COIII, Hg, Cu, Bi, Cd. Waschen mit verdünnt. heiß. KOH, Übertragen in einen Kolben oder Glas, mit 0,5 n-Salzsäure umrühren und sofort filtrieren.

Filtrat: $Al^{\cdot\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $CrO_4^{\prime\prime}$, $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $As^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Sb^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, + HCl konz. ansäuern bis schwach saure Reaktion, eindampfen; nach Erkalten + wenig. Überschuß d. Na_2CO_3-Lösung[1]).

Rückstand: MnIV, CoIII. Waschen bis z. Verschwinden von Cl' u. in Essigsäure + H_2O_2 lösen.

1. Prüfung auf $Mn^{\cdot\cdot}$: Oxydation mit PbO_2 nach $HMnO_4$.
2. Prüfung auf $Co^{\cdot\cdot}$: NH_4CNS + Amylalkohol.

Lösung: Mg$^{\cdot\cdot}$, $(Ca^{\cdot\cdot})$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $(Co^{\cdot\cdot})$, $(Mn^{\cdot\cdot})$, $Hg^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$ + groß. Überschuß d. gesättigt. Lösung von NH_4HCO_3, nach d. Sieden u. Erkalten.

Niederschlag: (Ca), (Mn), (Bi) $Cd^{2})$. + CH_3COOH + kryst. CH_3COONa Prüfung auf $Ca^{\cdot\cdot}$: Tüpfelreaktion (Feigl) mit Diphenylcarbazid.

Filtrat: Mg$^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$, $(Co^{\cdot\cdot})$ + konz. Salzsäure (Vorsicht!), gekocht, verdampft + NH_4OH geringer Überschuß.

Niederschlag: $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, Bi, Hg + HNO_3; bis z. Trübung neutralisieren.

1. Prüfung auf $Hg^{\cdot\cdot}$ mit $SnCl_2$-Überschuß. Bei Gegenwart v. $Hg^{\cdot\cdot}$ — d. Rückstandfiltrieren.
2. Prüfung auf $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$: Filtrat + NaOH-Überschuß. Bildung von $Sn(ONa)_2$, — Rückstand — Bi (met.).
3. Prüfung auf $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ mit $K_4[Fe(CN)_6]$

Filtrat: $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $(Co^{\cdot\cdot})$. Kochen bis z. Entfern. d. NH_3. Mit Lösung d. Na_2HPO_4 fällen; filtrieren und waschen. Niederschlag in Salzsäure lösen.

Prüfung (in besonderen Proben):

1. $Mg^{\cdot\cdot}$ mit NH_4OH im Überschuß und $NaNH_4HPO_4$ als $MgNH_4PO_4$ gefällt;
2. $Cu^{\cdot\cdot}$ mit NH_4OH, oder $K_4[Fe(CN)_6]$ usw.
3. $Ni^{\cdot\cdot}$ mit Dimethylglyoxim.

Niederschlag: Al, Zn. Sn, Sb. In HCl lösen. Prüfung (in besonderen Proben):

1. $Zn^{\cdot\cdot}$ + NH_4CNS + $HgCl_2$.
2. $Al^{\cdot\cdot\cdot}$-Fällung mit NH_4HCO_3, z. identifizieren u. prüfen wie üblich[3]).
3. SnIV, SbV + Zn (met.); Sn + Sb als Metalle fällen. + HCl.

Filtrat: $CrO_4^{\prime\prime}$, $AsO_4^{\prime\prime\prime}$

1. $CrO_4^{\prime\prime}$ — mit H_2O_2 — Perchromsäure.
2. $AsO_4^{\prime\prime\prime}$ — mit NH_4OH + $MgCl_2$ — $MgNH_4AsO_4$ ↓

usw.

Rückstand: Sb (met.). Vielmals mit KOH-Lösung auswaschen um $Zn^{\cdot\cdot}$ + Zn (met.) zu entfernen; in Königswasser lösen, eindampfen bis z. Trocknen; in gering. Menge d. HCl-Konz. lösen, nach Möglichkeit neutralisieren, mit Wasser niederschlagen u. in Weinsäure lösen. Wenn Lösung stattfindet, ist Sb vorhanden.

Lösung: $SnCl_2$. Prüfung: + $HgCl_2$ usw., wie üblich.

[1]) Mit großem Na_2CO_3-Überschuß bildet sich lösliches Na_2SnO_3; K_2CO_3 löst Zinnsäure leichter als Na_2CO_3. — [2]) $Ca^{\cdot\cdot}$ in $Cd^{\cdot\cdot}$-Gegenwart mittels $(NH_4)_2C_4O_4$ nachzuweisen, ist nicht möglich, weil $Cd^{\cdot\cdot}$, analog $Ca^{\cdot\cdot}$, einen krystallinischen Niederschlag gibt. — [3]) AlIII kann in Gegenwart von Antimon und Zinn nicht mit Alizarin identifiziert werden.

Mit einem Überschuß von Ammoniumhydroxyd trennt man Eisen, Wismut und Quecksilber (Niederschlag) von Nickel (Kobalt), Kupfer und Magnesium (Lösung). In einer besonderen Probe wird Magnesium nachgewiesen.

Alkalibicarbonate finden keine Verwendung, da sie mit allen Kationen außer Magnesium, Arsen und zweiwertigem Quecksilber Niederschläge geben[1]).

Ammoniumbicarbonat fällt kein Magnesium (Calcium teilweise), Chrom, Eisen, Nickel, Kobalt, Zink, zweiwertiges Quecksilber, Wismut Kupfer, Arsen und Antimon (löslich in großem Überschuß) und Zinn.

Um auf Kalium und Natrium zur prüfen, verdampft man einen Teil der Analysenlösung bis zur Trockne und glüht vorsichtig bis zur vollständigen Entfernung von $NH_4^{\cdot}$. — Der Rückstand wird in Wasser gelöst und in zwei Teilen geteilt.

Darauf neutralisiert man einen Teil mit Na_2CO_3 und prüft im Filtrat auf $K^{\cdot}$, den anderen Teil neutralisiert man mit K_2CO_3 und prüft das Filtrat auf $Na^{\cdot}$.

Wie aus dem Gesagten ersichtlich ist, werden die Alkalibicarbonate in dem angegebenen Analysenschema nicht verwendet, weil sie außer mit Magnesium, Arsen und zweiwertigem Quecksilber mit allen Kationen Niederschläge bilden, während die Anwendung von NH_4HCO_3 es gestattet, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$ und $Cd^{\cdot\cdot}$ (im Niederschlag) von $Mg^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, und $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ (in der Lösung) zu trennen.

Die Schwefelwasserstoffgruppe verteilt sich also auf drei Stellen in dem angegebenen Analysenschema und man kann in jedem Teil des Schemas die Ionen durch einzelne spezifische Reaktionen trennen. Als sehr bequem erwies sich einerseits die Trennung von $AsO_4^{\cdot\cdot\cdot}$, $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ und $Sb^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$ von $Hg^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Cd^{\cdot\cdot}$ und andererseits die Trennung von $Hg^{\cdot\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ von $Cd^{\cdot\cdot}$.

Durch diese Methode vermeidet man die am meisten mühevolle Fällungsoperation von $AsO_4^{\cdot\cdot\cdot}$ mit H_2S, die Trennung des Mercurisulfids von den Sulfidniederschlägen der 4. Gruppe, die Trennung des Kupfers und Cadmiums und die Isolierung von $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ von Zink, Zinn und Antimon.

Zu den fühlbaren Mängeln der Methode gehört die Ansammlung größerer Lösungsmengen (wegen des periodischen Eindampfens als Folge der notwendigerweise anzuwendenden großen NH_4HCO_3-Mengen; diese sind durch Sättigen von Ammoniumcarbonatlösung mit CO_2 herzustellen.

Die Methode wurde an einer Reihe unbekannter Gemische geprüft und gab jedesmal fehlerfreie Resultate.

Zum Schluß halte ich es für meine Pflicht, meiner Mitarbeiterin L. P. Tegenzewa meinen besten Dank auszusprechen für die viele Mühe, die sie auf den experimentellen Teil der Arbeit verwendet hat.

[1]) Quecksilber II-nitrat fällt mit Alkalibicarbonaten.

Zur Frage der Analyse von Hydrogenisierungsgasen.

(Gewichtsbestimmung der gesättigten Kohlenwasserstoffe.)

Von

P. W. Putschkow.

Hydrogenisierungslaboratorium I. G. I. der Akad. d. Wissensch. d. UdSSR. Moskau.

[Eingegangen am 15. Januar 1936.]

Die bei der destruktiven Hydrogenisierung (Hydrierung) entstehenden Gase zeichnen sich ihrer chemischen Zusammensetzung nach durch hohen Wasserstoffgehalt aus, bedeutenden Gehalt an gesättigten Kohlenwasserstoffen und geringen Gehalt oder völligen Mangel an absorbierbaren Gasanteilen: Sauerstoff, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Die Analyse der Gasgemische, die gleichzeitig Wasserstoff und gesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten, wird mit Hilfe verschiedener Methoden der fraktionierten Verbrennung durchgeführt[1]).

Zu den gebräuchlichsten Methoden gehören:

1. Fraktionierte Verbrennung mit Palladium
   a) in Drahtform (Bunte),
   b) in Form von palladiertem Asbest (Winkler),
   c) in Form von Palladiumschwarz (Hempel).
2. Fraktionierte Verbrennung mit Platin (Henry).
3. Fraktionierte Verbrennung über Kupferoxyd.

Diese Methoden, die auf der großen Oxydationsfähigkeit des Wasserstoffs im Vergleich mit den gesättigten Kohlenwasserstoffen beruhen, ermöglichen ihre Trennung durch Verbrennen des Wasserstoffs bei niedriger Temperatur, bei der die Kohlenwasserstoffe entweder gar nicht oder nur schwach oxydiert werden.

Nach den beiden erstgenannten Methoden wird die Verbrennung unter Zusatz eines gasförmigen Oxydationsmittels — Sauerstoff oder Luft — durchgeführt. Das dritte Verfahren gibt die Möglichkeit, die Analyse ohne Sauerstoffzusatz durchzuführen; die Oxydation erfolgt durch Sauerstoff aus dem Kupferoxyd.

Infolgedessen ist die Methode der fraktionierten Verbrennung über Kupferoxyd allen anderen vorzuziehen, da sie nicht mit nachträglichen Sauerstoffmessungen verbunden ist und die Durchführung der Analyse

[1]) Methoden, die auf der Adsorption des Wasserstoffes durch Palladiumschwarz oder kolloidales Palladium beruhen, werden nicht in Betracht gezogen infolge gewisser Schwierigkeiten bei ihrer Anwendung bei den Hydrogenisierungsgasen.

mit großen Gasmengen gestattet, was zur größeren Genauigkeit der Resultate beitragt.

Diese von E. Jäger[1]) in die Praxis eingeführte Methode wird folgendermaßen durchgeführt: das zu analysierende Gasgemisch wird nach Entfernung von CO_2, O_2, CO[2]) und den ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit geringer Geschwindigkeit bei 250—300° C über Kupferoxyd geleitet, das in eine Quarzcapillare eingeschlossen ist. Dabei verbrennt der ganze Wasserstoff, und seine Menge wird nach der Volumenverminderung bestimmt. Darauf läßt man die gesättigten Kohlenwasserstoffe bei Rotgluttemperatur (800—900°) verbrennen. Ihr Volumen bestimmt man aus der Absorption des bei der Verbrennung gebildeten Kohlendioxyds durch Kaliumhydroxyd.

Auf diese Weise ist diese Methode ziemlich einfach durchzuführen und erfordert keine kostspieligen Reagenzien.

Versuchsfehler können bei der fraktionierten Verbrennung über Kupferoxyd durch folgende drei Ursachen hervorgerufen werden, die man bei Durchführung der Analyse stets beachten muß, um sie zu vermeiden:

1. Oxydation der gesättigten Kohlenwasserstoffe bei der Verbrennung des Wasserstoffs.

Nach den Angaben von E. Ott und E. Scherb[3]) verbrennt der Wasserstoff über Kupferoxyd schon bei 220° C vollständig.

Die Verbrennung von Methan beginnt nach E. Terres und E. Mauguin[4]) erst bei mehr als 300° C, unterhalb dieser Temperatur findet seine Oxydation nicht statt. Die Anwesenheit von Wasserstoff setzt die Temperatur um einige Grad herab.

Äthan wird bei 280°[5]) oxydiert; mit wachsendem Molekulargewicht steigt die Oxydationsfähigkeit der gesättigten Kohlenwasserstoffe. Die Oxydation von Butan erfolgt schon bei 250—260° C[6]).

Die Oxydationsfähigkeit der gesättigten Kohlenwasserstoffe hängt von ihrer relativen Menge ab und nimmt stark ab bei Verminderung ihres Gehaltes[7]).

Bei geringem Gehalt an höheren Homologen im Gas können diese, selbst bei 280° C, von der Wasserstoffverbrennung gar nicht angegriffen werden[7]).

[1]) Journ. f. Gasbel. **41**, 764 (1898); vergl. diese Ztschrft. **48**, 233, 264 (1909); **53**, 219 (1914). — [2]) Die Menge von CO kann durch Verbrennung über Kupferoxyd zusammen mit Wasserstoff bei 280° C ermittelt werden. — [3]) Vergl. diese Ztschrft. **68**, 238 (1926). — [4]) Journ. f. Gasbel. **57**, 8 (1914); vergl. diese Ztschrft. **57**, 545 (1918). — [5]) J. G. King und L. J. Edgcombe, Dep. scient. ind. Res. Fuel R. Techn. Paper Nr. 33 (1931); Brennstoffchemie **13**, 14 (1932); Zitiert nach G. Lunge-H. Ambler, Technical Gas Analysis, S. 141—148 (1934). — [6]) H. Tropsch und E. Dittrich, Brennstoffchemie **6**, 169 (1925); vergl. diese Ztschrft. **98**, 314, 315 (1934). — [7]) J. G. King und L. J. Edgcombe, a. a. O.

Für den Fall, daß das Gas eine bedeutende Menge hochmolekularer gesättigter Kohlenwasserstoffe enthält, empfehlen J. G. King und L. J. Edgcombe[1]), die Temperatur der Wasserstoffverbrennung auf 230—250° C herabzusetzen.

Es muß bemerkt werden, daß das Angreifen von Kohlenwasserstoffen bei der Wasserstoffverbrennung von der Geschwindigkeit abhängt, mit welcher das Gas durch die Röhre mit Kupferoxyd strömt. Eine zu hohe Geschwindigkeit, selbst bei niedriger Luftbadtemperatur, kann eine lokale Überhitzung und folglich Verbrennen der Kohlenwasserstoffe verursachen[2]).

Um dies zu vermeiden, ist es zu empfehlen, die erste Gasdurchleitung über Kupferoxyd nicht mit höherer Geschwindigkeit vorzunehmen, als 10 *ccm* je Minute.

2. Die unvollkommene Verbrennung. Eine zweite Fehlerquelle bei der Analyse kann die unvollständige Verbrennung von Methan sein (das von den gesättigten Kohlenwasserstoffen am schwersten zu oxydieren ist), die bei geringer Konzentration von Methan und ungenügendem Erhitzen entsteht. Nach Angabe von Terres und Mauguin[3]) beginnt die Oxydation von Methan bei 310° C; bei Rotglut verbrennt das Methan vollkommen, wenn das Gasgemisch nicht weniger als 1,5% CH_4 enthält.

Infolge der geringen Menge des nicht verbrennenden Restes (Stickstoff) in den Hydrogenisierungsgasen beträgt die Menge der Kohlenwasserstoffe nach der Verbrennung des Wasserstoffs stets mehr als 40% (siehe unten), so daß die Rotgluttemperatur ihr vollständiges Verbrennen gewährleistet.

3. Dissoziation des Kupferoxyds. Nach den Angaben von E. Ott[4]), K. Bunte und W. Wunsch[5]) u. a.[6]) wird bei der Verbrennungstemperatur der gesättigten Kohlenwasserstoffe eine Dissoziation des Kupferoxyds bemerkbar unter Ausscheidung von freiem Sauerstoff. Um diesen Fehler zu vermeiden, ist zu empfehlen, den Gasrest während der Abkühlung der Quarzröhre (bei 300°) mehrmals über das Kupferoxyd zu leiten.

Doch kann dieser Fehler in Anbetracht der kleinen Menge des unbrennbaren Stickstoffrestes in den Hydrogenisierungsgasen unberücksichtigt bleiben.

Ähnlich wie es bei der Methode der Verbrennung mit Sauerstoff oder Luft geschieht, kann bei der Analyse mit Kupferoxyd die sich bei der Verbrennung bildende Kohlensäure gemessen werden.

---

[1]) J. King und L. J. Edgcombe, a. a. O. — [2]) P. Schuftan in C. Engler und H. Höfer, Das Erdöl, 2. Aufl., IV, S. 401 (1930). — [3]) a. a. O. [4]) Journ. f. Gasbel. **62**, 89 (1919). — [5]) Gas- u. Wasserfach **66**, 481 (1923). — [6]) P. Schuftan, a. a. O.

Ott und Scherb[1]) fanden bei der Bestimmung der Kohlendioxydmengen bei der Verbrennung von Kohlenoxyd, daß das CO_2-Volumen stets kleiner ist als das Ausgangsvolumen des Kohlenoxyds. E. Scherb[2]) empfiehlt, die Menge von Äthan und Methan bei der Verbrennung nach der Abnahme des Volumens und nicht nach der Kohlendioxydmenge zu bestimmen, da sich im letzteren Fall zu niedrige Resultate ergeben infolge der Adsorption von CO_2 durch Kupferoxyd.

King und Edgcombe[3]) empfehlen zwecks genauer Bestimmung des bei der Verbrennung entstehenden Kohlendioxyds, seine Messung nach dem Evakuieren der Kupferoxydröhre durchzuführen. Durch dieses Verfahren wird auch der kleine Fehler beseitigt, der durch nachteilige Raumvergrößerung nach dem Verbrennen entsteht.

Die von P. Ssakmin[4]) durchgeführte Verbrennung individueller gasförmiger Kohlenwasserstoffe über CuO zeigt, daß beim Evakuieren der Kupferoxydröhre (und bei Verwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit) die erhaltene Menge des sich bei der Verbrennung bildenden Kohlendioxyds der theoretischen Menge entspricht.

Obige Bemerkungen über die Methode der fraktionierten Verbrennung über Kupferoxyd lassen folgendes annehmen:

1. Die Bestimmung von Wasserstoff in dem Hydrogenisierungsgas kann mit genügender Genauigkeit und ohne daß die gesättigten Kohlenwasserstoffe mit angegriffen werden bei 230—280° durchgeführt werden. Bei Abwesenheit schwerer Kohlenwasserstoffe (Propan und Butane) kann die Temperatur bis 280° gehalten werden.

2. Die völlige Verbrennung der gesättigten Kohlenwasserstoffe geht bei Rotglut vor sich.

3. Die quantitative Bestimmung des bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen entstehenden Kohlendioxyds muß mit evakuierter Capillare durchgeführt werden, wobei als Absperrflüssigkeit Quecksilber verwendet wird.

Um bei der Untersuchung von Hydrogenisierungsgasen über Gasbildung urteilen zu können und eine Materialbilanz zu erfassen, ist außer der Kenntnis ihrer chemischen Zusammensetzung die Gewichtsbestimmung ihres Kohlenwasserstoffanteiles notwendig.

Diese Bestimmung kann mit Hilfe der gebräuchlichsten physikalischen Methoden durchgeführt werden: durch Ermittlung des spezifischen Gewichtes, der Ausflußgeschwindigkeit usw. oder mit Hilfe einer genaueren Methode — der fraktionierten Gasdestillation mit nachfolgender Verbrennung der Fraktionen.

[1]) a. a. O. — [2]) Gas- u. Wasserfach **67**, 391 (1924); vergl. diese Ztschrft. **68**, 240 (1926). — [3]) a. a. O. — [4]) Chimstroi (russ.) **6**, 60, 459 (1934); diese Ztschrft. **96**, 104 (1934).

Die ersten zwei Methoden erfordern nicht nur nachträgliche Messungen, sondern führen auch nicht immer zu genauen Ergebnissen.

Die zweite Methode ist ziemlich kompliziert und verlangt viel Zeit.

Deshalb wäre es sehr wünschenswert, das Gewicht der gesättigten Kohlenwasserstoffe allein durch fraktionierte Verbrennung über Kupferoxyd zu bestimmen, ohne nachträglich Messungen anwenden zu müssen.

Wie oben im Zusammenhang mit der Gasverbrennung über Kupferoxyd bemerkt worden ist, kann das sich bildende Kohlendioxyd quantitativ bestimmt werden.

L. Ubbelohde und de Castro[1]) benutzten die Messung des Kohlendioxydgehaltes zur Bestimmung der Mengen von Methan und Äthan in einem Gemisch beider Gase. Ebenso können, wenn deren Formel bekannt ist, die Mengen von zwei anderen Gasen bestimmt werden, wie das G. de Voldere und G. de Smet[2]) gezeigt haben. Doch bei Gegenwart von vier Kohlenwasserstoffen, wie es im Hydrogenisierungsgas der Fall ist, kann die chemische Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe auf dem Wege der indirekten Analyse nicht ermittelt werden.

Doch ist die Kenntnis der Kohlenwasserstoffgas-Zusammensetzung keine notwendige Bedingung zur Bestimmung ihres Gesamtgewichtes.

Tatsächlich kann das Gewicht der gesättigten Kohlenwasserstoffe im Gas mit Hilfe der fraktionierten Verbrennung über Kupferoxyd (ohne den Verbrauch an Sauerstoff zu berechnen) gefunden werden, wie folgendes zeigt:

Die allgemeine Formel der gesättigten Kohlenwasserstoffe

$$C_nH_{2n+2}$$

gestattet, bei Substitution der chemischen Symbole durch Atomgewichte

$$12n + 2{,}016n + 2{,}016$$

und ihrer Umformung eine algebraische Gleichung zu erhalten, die uns die Abhängigkeit des Molekulargewichtes der gesättigten Kohlenwasserstoffe von der Anzahl der Kohlenstoffatome n angibt:

$$M = 14{,}016n + 2{,}016 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

Diese Gleichung, die für alle n-Werte, die höher als 1 sind, gilt, gibt die Möglichkeit, bei Vorhandensein eines Gemisches der gesättigten Kohlenwasserstoffe, ihr mittleres Molekulargewicht zu berechnen.

---

[1]) Journ. f. Gasbel. **54**, 810 (1911); vergl. diese Ztschrft. **54**, 553 (1915). — [2]) Diese Ztschrft. **49**, 661 (1910). Über Berechnungen bei Verbrennung von Gasen mit Sauerstoff und Luft siehe auch L. Meyer, Ann. der Chem. **226**, 115 (1884); vergl diese Ztschrft **24**, 418 (1885); G. de Voldere, diese Ztschrft. **50**, 137 (1911); R. Jeller, diese Ztschrft. **50**, 250 (1911); M. J. Burgess und R. V. Wheeler, Journ. of Chem. Soc. (London) **105**, 131 (1914); K. M. Watson und N. H. Ceaglske, vergl. diese Ztschrft **92**, 38 (1933); E. C. Mathis, Americ. Gas Journ. **137**, 14 (1932); vergl. diese Ztschrft. **96**, 346 (1934).

Bei Substitution von n durch das molare Kohlenstoffgewicht Q, indem wir das Verhältnis:

$$n = \frac{Q}{12} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

benutzen, finden wir die Abhängigkeit des Molekulargewichtes von dem Kohlenstoffgewicht im Grammolekül

$$M = \frac{14{,}016}{12} \cdot Q + 2{,}016 = \frac{7{,}008}{6} Q + 2{,}016 \quad \ldots\ldots \quad (3)$$

Der Q-Wert ist für die gasförmigen Kohlenwasserstoffe

$$Q = \frac{A}{a} q \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

und

$$q = \frac{12v}{22256^{1})} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (5)$$

wobei:

A = Molvolumen der gesättigten Kohlenwasserstoffe,
a = Volumen des Kohlenwasserstoffgases in 100 *ccm* des analysierten Gases (bei 0^0 und 760 *mm*),
q = Kohlenstoffgewicht in 100 *ccm* des analysierten Gases,
v = Volumen des bei Verbrennung der Kohlenwasserstoffe entwickelten Kohlendioxyds je 100 *ccm* des analysierten Gases.

Folglich:

$$M = \frac{7{,}008}{6} \cdot q \cdot \frac{A}{a} + 2{,}016 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (6)$$

Daher ist das Gewicht der gesättigten Kohlenwasserstoffe „x"

$$x = M\frac{a}{A} = \frac{7{,}008}{6} q + \frac{2{,}016a}{A} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (7)$$

nach Substitution von q aus der Gleichung (5) erhalten wir:

$$x = \frac{7{,}008 \cdot 12}{6 \cdot 22256} v + \frac{2{,}016a}{A} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (8)$$

Indem wir die Tausendstel in dieser Gleichung fortlassen, die das Endresultat nicht beeinflussen, und

A = CO_2-Molvolumen = 22256 *ccm* annehmen, erhalten wir die endgültige Formel zur Berechnung des Gewichtes der gesättigten Kohlenwasserstoffe in 100 *ccm* des analysierten Gases:

$$x = \frac{a + 7v}{11128} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (9)$$

Das Kohlenwasserstoffgewicht in 1 *l* Gas entspricht

$$x_1 = \frac{(a + 7v) \cdot 10}{11128} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (10)$$

---

[1]) S. F. Pickering, Technische Enzyklopädie, V, S. 124 (1930). Bei kleiner Kohlenwasserstoffmenge kann für CO_2 das Grenzmol-Volumen angenommen werden, 22414 *ccm*.

Das mittlere Molekulargewicht der gesättigten Kohlenwasserstoffe kann aus der Gleichung (9) erhalten werden

$$M = x \cdot \frac{A}{a} = \frac{(a + 7v)\,A}{11128a} \quad \ldots\ldots\ldots (11)$$

Zur Lösung der obigen Gleichung ist die Kenntnis des mittleren Molvolumens der gesättigten Kohlenwasserstoffe notwendig. Dieses kann nicht genau berechnet werden, da die Abweichung der einzelnen gasförmigen Kohlenwasserstoffe von dem Avogadroschen Gesetz verschieden ist. Doch kann ohne große Fehler, wie oben, das mittlere Molvolumen der Kohlenwasserstoffe als gleich dem Molvolumen des Kohlendioxyds angenommen werden. Die Abweichungen von diesem Volumen für Methan und Äthan sind $\pm 0{,}47\%$, für Propan und Butan entsprechend 2,0 und 2,4%[1]).

Diese Abweichungen, die für die Gase bei atmosphärischem Druck berechnet worden sind, nehmen ab bei Erniedrigung des Partialdruckes. Bei Gegenwart aller vier Vertreter der gesättigten Kohlenwasserstoffe in dem Hydrogenisierungsgas, bei Vorherrschen von Methan und Äthan in den meisten Fällen (siehe unten), werden die Abweichungen des mittleren Molvolumens der Kohlenwasserstoffe von dem Wert 22,256 *l* unbedeutend und übersteigen nicht 0,5%.

Auf diese Weise ist

$$M = \frac{(a + 7v)\,22256}{11128 \cdot a} = \frac{2\,(a + 7v)}{a} \quad \ldots\ldots (12)$$

Experimenteller Teil.

Die Apparatur, mit der die Analyse durchgeführt wurde, bestand aus 1. einem Orsatapparat, der zur Bestimmung und Entfernung von CO_2 (durch KOH-Lösung), O_2 (durch Ätzkali-Pyrogallol-Lösung), CO (mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung) und der ungesättigten Kohlenwasserstoffe (mit Bromwasser und nachfolgender Alkalibehandlung) diente, und 2. einem Verbrennungsapparat[2]), der aus zwei Absorptionspipetten mit KOH-Lösung und Pyrogallol-Alkali-Lösung bestand, die einerseits mit der Meßbürette und andererseits an die Quecksilberpumpe angeschlossen waren. Die letztere wurde mit der U-förmigen Verbrennungsröhre aus Quarzglas verbunden (Durchmesser 8 *mm*, Länge des Kniestückes 70—80 *mm*), die mit Kupferoxyd gefüllt war. Das andere Ende der Röhre stand mit der Pipette in Verbindung, die zur Aufnahme der Verbrennungsgase diente.

Vor der Verbrennung wurde nochmals die Sauerstoffmenge im Gas bestimmt, worauf ungefähr 40 *ccm* dieses Gases durch die Quarzröhre mit CuO durchgeleitet wurden, die vorher mittels der Quecksilberpumpe

[1]) G. Lunge-H. Ambler, a. a. O. S. 122. — [2]) Der Apparat von L. Ubbelohde und von E. Czakó mit einigen Abänderungen. Glückauf 1923, S. 1061.

evakuiert und mittels eines Luftbades bis auf 265—280°C erwärmt worden war.

Nach Abkühlung (und Evakuierung) der Röhre wurde eine Kontrollbestimmung des CO_2-Gehaltes durchgeführt und die Wasserstoffmenge ermittelt.

Die Verbrennung wurde so lange wiederholt, bis ein beständiges Volumen erhalten wurde. Darauf wurde die Verbrennung der gesättigten Kohlenwasserstoffe bei Rotglut-Temperatur vorgenommen. Nach der Evakuierung der Röhre wurden die Volumenänderung und die CO_2-Menge bestimmt. Die Verbrennung wurde so lange wiederholt, bis ein beständiges Volumen erreicht war[1]).

Bei Volumenmessungen wurden die Temperatur und der atmosphärische Druck aufgezeichnet.

Die nachstehenden Tabellen enthalten die Analysenergebnisse der verschiedenen Hydrogenisierungsgase.

Tab. I (S. 340) enthält Angaben über die Zusammensetzung der Hydrogenisierungsgase, die bei Durchführung der Versuche destruktiver Hydrogenisierung des Masuts von Ischimbajewo bei verschiedenen Bedingungen erhalten wurden. Die Ergebnisse sind charakteristisch für Gase, die in Autoklaven für diskontinuierlichen Betrieb (und Anlagen für kontinuierlichen Betrieb mit völligem Auslassen aller Produkte) erhalten wurden.

Die angeführten Daten zeigen, daß die Menge des absorbierten Gasanteils gering ist. Die Menge von CO_2 und H_2S bildet 0,2—1,0%. Sauerstoff fehlt entweder ganz oder ist in einer Menge vorhanden, die nicht größer ist als 1,2%; seine Gegenwart kann durch Eindringen von Luft während der Probenahme erklärt werden. Der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen beträgt bis 0,4% nur bei drei Versuchen, von denen zwei deutlich Koksbildung ergaben.

Den Hauptbestandteil des Gases bildet Wasserstoff, dessen Menge zwischen 71,5% und 88% schwankt.

Die Menge der gesättigten Kohlenwasserstoffe steht in strengem Zusammenhang mit den Hydrogenisierungsbedingungen und hängt vor allem von der Tiefe der Destruktion ab. Die Vertiefung dieses Prozesses führt in allen Fällen zur Zunahme des Gehaltes an gesättigten Kohlenwasserstoffen im Gas. Gleichzeitig damit geht eine Gewichtszunahme der gesättigten Kohlenwasserstoffe im Gas vor sich und in den meisten Fällen die Zunahme ihres mittleren Molekulargewichts. Wie die Werte der letzten Spalte zeigen, schwanken die mittleren Molekulargewichte der Kohlenwasserstoffe zwischen 20 und 25, d. h. sie sind in allen Fällen niedriger als das Molekulargewicht des Äthans, sodaß man nur die Gegenwart von Methan und Äthan im Gase annehmen kann.

[1]) Als Sperrflüssigkeit im Apparat diente Quecksilber.

Tabelle I.

Chemische Zusammensetzung der Hydrogenisierungsgase.

Versuch Nr.	Versuchsbedingungen: Temperatur °C	Anfangsdruck	Dauer	MoS_2-Menge g	Die Menge des nicht zersetzten Masuts	Chemische Gaszusammensetzung in Volumprozenten (bei 0° und 760 mm): $CO_2 + H_2S$	O_2	CO	C_nH_{2n}	H_2	C_nH_{2n+2}	N_2	Verbrennungstemperatur des Wasserstoffs °C	Die bei der Verbrennung ausgeschiedene CO_2-Menge (ccm CO_2, bezogen auf 100 ccm Ausgangsgas): Bei Verbrennung des Wasserstoffs Vol.-%	Bei Verbrennung der gesättigten Kohlenwasserstoffe Vol.-%	Gesamtmenge Vol.-%	Gewichtsmenge der gesättigten Kohlenwasserstoffe in 1 l des analysierten Gases g	Mittleres Molekulargewicht der gesättigten Kohlenwasserstoffe
82	440	70	1 Stde.	0	21	0,2	0,8	0	0,4	71,5	22,2	4,9	280	0,0	37,0	37,0	0,2527	25,3
50	440	70	1 „	1,3	30	0,4	1,0	0	0,2	72,3	17,4	8,7	„	0,0	27,0	27,0	0,1855	23,7
76	440	70	1 „	2,5	35,5	0,2	0,6	0	0	80,2	14,8	4,2	„	0,0	20,0	20,0	0,1391	20,9
74	440	70	1 „	5,0	33,5	1,0	0,7	0	0	75,7	15,9	6,7	„	0,0	24,7	24,7	0,1697	23,7
75	440	70	1 „	10,0	30,3	1,0	0,0	0	0	78,8	17,3	2,9	„	0,0	27,1	27,1	0,1860	23,9
66	460	70	15 Min.	1,3	23,0	0,2	0,4	0	0,2	76,6	18,1	4,5	„	0,0	28,0	28,0	0,1924	23,7
70	460	90	15 „	1,3	29,7	0,2	0,4	0	0	82,3	13,3	3,8	„	0,0	20,8	20,8	0,1428	23,9
71	460	110	15 „	1,3	35,3	0,2	0,5	0	0	81,9	11,7	5,7	„	0,0	16,8	16,8	0,1162	22,1
72	460	130	15 „	1,3	37,5	0,2	0,5	0	0	83,6	10,7	5,0	„	0,5	15,1	15,6	0,1077	22,4
68	420	90	4 Stdn.	1,3	39,0	0,0	1,2	0	0	82,2	9,7	6,9	„	0,0	14,5	14,5	0,0999	22,9
77	440	90	1 Stde.	1,3	35,1	0,7	0,2	0	0	84,2	11,4	3,5	„	0,0	19,1	19,1	0,1304	25,5
111	440	90	15 Min.	1,3	53,2	0,2	0,0	0	0	88,0	8,3	3,5	„	0,4	10,1	10,5	0,0710	19,7
94	440	90	4 Stdn.	1,3	21,1	0,0	0,8	0	0	72,9	22,3	4,0	„	0,0	36,5	36,5	0,2496	24,9

Diese Ergebnisse stimmen vollkommen mit den Angaben von A. Szayna[1]) überein, der die Hydrogenisierung von verschiedenen Kohlenwasserstoffen in Autoklaven durchführte und fand, daß in den Hydrogenisierungsgasen von den gesättigten Kohlenwasserstoffen nur Methan und Äthan enthalten sind, während Propan und Butan im Hydrogenisat aufgelöst bleiben und im Verlauf der Destillation aus diesem ausgeschieden werden.

Die Anwesenheit des Stickstoffs in den Hydrogenisierungsgasen im Betrag von 2,3 bis 8,7% kann durch seinen Gehalt im Ausgangswasserstoff (bis zu 4,5%) und das Eindringen von Luft erklärt werden. In Fällen, in denen kein Sauerstoff vorhanden ist, beträgt die Menge des Stickstoffs nicht mehr als 3,5%.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, entsteht trotz der ziemlich hohen Temperatur der Wasserstoffverbrennung (280°) kein Kohlendioxyd, d. h. es findet keine Verbrennung der Kohlenwasserstoffe statt. Nur bei zwei Versuchen, Nr. 72 und 111, ging eine unbedeutende Oxydation der Kohlenwasserstoffe vor sich, scheinbar infolge der großen Durchleitungsgeschwindigkeit.

Die vorliegenden Angaben beweisen, daß die Methode der Verbrennung über CuO für die Hydrogenisierungsgase, die in diskontinuierlich betriebenen Autoklaven gewonnen werden, gut anwendbar ist.

In den Tab. II (S. 342) und III (S. 343) sind Analysen der Gase angeführt, die in Anlagen mit kontinuierlichem Betrieb unter Weglassung des flüssigen Produktes gewonnen wurden.

Bei diesem Arbeitsverfahren unterscheidet man zwei Gastypen:

1. Zirkulationsgas, das im System kontinuierlich zirkuliert,

2. Hydrogenisatgas, das aus dem Auflösungszustand beim Auslassen von Hydrogenisat ausgeschieden wird.

Das Zirkulationsgas wird, wie die Tab. II (S. 342) zeigt, fast bei allen Versuchen durch vollständiges Fehlen des absorbierbaren Teiles charakterisiert. (Nur bei einigen Versuchen findet man kleine Mengen von $CO_2 + H_2S$ und O_2.)

Wie man aus diesen Tabellen ersieht, ist die Menge der gesättigten Kohlenwasserstoffe bei der Hydrogenisierung bei nicht mehr als 420° C recht unbedeutend. Die Zahlen der letzten Spalte zeigen, daß die Kohlenwasserstoffe nur durch Methan vertreten sind, die schweren Kohlenwasserstoffe werden in aufgelöstem Zustand zusammen mit dem Hydrogenisat entfernt.

Das Gas zeichnet sich durch hohen Wasserstoffgehalt aus, der zuweilen 93% erreicht.

---

[1]) Petroleum **29**, 8 (1933).

Tabelle II.

Chemische Zusammensetzung des Zirkulationsgases.

Versuchsbedingungen			Chemische Zusammensetzung in Volumprozenten (bei 0° und 760 *mm*)							Verbrennungstemperatur des Wasserstoffs	Die bei der Verbrennung ausgeschiedene CO_2-Menge (*ccm* CO_2, bezogen auf 100 *ccm* Ausgangsgas)			Gewichtsmenge der gesättigten Kohlenwasserstoffe in 1 *l* des analysierten Gases	Mittleres Molekulargewicht der gesättigten Kohlenwasserstoffe
Versuch Nr.	Temperatur °C	Arbeitsdruck *mm*	$CO_2 + H_2S$	O_2	CO	C_nH_{2n}	H_2	C_nH_{2n+2}	N_2	°C	Bei Verbrennung des Wasserstoffs Vol.-%	Bei Verbrennung der gesättigten Kohlenwasserstoffe Vol.-%	Gesamtmenge Vol.-%	*g*	
1	400	100	0,2	0,6	0	0	87,1	6,1	6,0	280	0,0	6,1	6,1	0,0439	16,0
2	400	100	0,8	0	0	0	93,0	2,7	3,5	„	0,0	2,7	2,7	0,0194	16,0
3	400	25	0,6	0	0	0	84,0	11,4	4,0	„	0,0	11,4	11,4	0,0820	16,0
4	420	100	0	0	0	0	90,9	5,3	3,8	„	0,0	5,3	5,3	0,0381	16,0
5	380	100	0	0,2	0	0	92,7	3,0	4,1	„	0,0	3,0	3,0	0,0216	16,0

Tabelle III.

Chemische Zusammensetzung des Hydrogenisatgases.

Versuchsbedingungen			Chemische Zusammensetzung in Volumprozenten (bei 0^0 und 760 *mm*)							Verbrennungstemperatur des Wasserstoffs	Die bei der Verbrennung ausgeschiedene CO_2 Menge (*ccm* CO_2, bezogen auf 100 *ccm* Ausgangsgas)			Gewichtsmenge der gesättigten Kohlenwasserstoffe in 1 *l* des analysierten Gases	Mittleres Molekulargewicht der gesättigten Kohlenwasserstoffe
Versuch Nr.	Temperatur ^{0} C	Arbeitsdruck *mm*	$CO_2 + H_2S$	O_2	CO	C_nH_{2n}	H_2	C_nH_{2n+2}	N_2	^{0} C	Bei Verbrennung des Wasserstoffs Vol.-%	Bei Verbrennung der gesättigten Kohlenwasserstoffe Vol.-%	Gesamtmenge Vol.-%	*g*	
6	400	50	7,2	0,6	0	0,2	60,6	27,4	4,0	280	2,0	59,8	61,8	0,4134	33,6
8	400	50	5,2	0,5	0	0,4	60,6	29,7	3,6	„	0,8	55,9	56,7	0,3834	28,7
7	400	100	2,8	0,6	0	0,8	69,4	23,1	3,3	„	0,5	54,2	54,7	0,3648	35,2
9	400	25	12,0	0,4	0	2,4	38,1	43,6	3,5	„	4,8	91,9	96,7	0,6475	33,1
10	425	200	1,6	0,4	0	7,8	39,9	45,4	4,9	265	0,9	113,5	114,4	0,7694	37,3
11	420	100	4,2	0,6	0	1,6	30,2	56,0	7,4	„	0,0	167,4	167,4	1,103	43,9
12	400	100	6,4	0,6	0	0,2	41,7	46,9	4,2	„	0,0	120,1	120,1	0,7985	37,9

Bemerkung: Bei den Versuchen, in denen die gesättigten Kohlenwasserstoffe beim Verbrennen des Wasserstoffs angegriffen wurden (Versuche 6, 7, 8, 9 und 10), sind die gefundenen Mengen auf Grund der Angaben über das mittlere Molekulargewicht der Kohlenwasserstoffe und die Menge des ausgeschiedenen Kohlendioxyds korrigiert.

Die Stickstoffmenge beträgt bei Abwesenheit von Sauerstoff im Gas 3,5—4,0%, d. h. ungefähr die Menge, die der Ausgangswasserstoff enthält. Eine Oxydation der gesättigten Kohlenwasserstoffe findet während der Verbrennung von Wasserstoff bei 280° nicht statt.

Die Verbrennung der gesättigten Kohlenwasserstoffe kann als eine vollständige betrachtet werden, denn in allen Fällen beträgt der Gehalt an Methan in dem von Wasserstoff befreiten Gase nicht weniger als 40%.

Tab. III (S. 343) zeigt die Resultate der Analysen von Hydrogenisatgas, welches bei der Hydrogenisierung des Ischimbajewo Masuts und der Entschwefelung der Benzin-Petroleum-Fraktion gewonnen worden ist. Wie diese Tabelle uns zeigt, enthalten diese Gase 1,6—12% des durch Alkalilösung absorbierbaren Anteils ($CO_2 + H_2S$), was durch Bildung von Schwefelwasserstoff bei der Hydrogenisierung von schwefelhaltigen Ischimbajewo-Produkten zu erklären ist.

Das Gas enthält 0,4—0,6% Sauerstoff, bedingt durch das Eindringen von Luft. Kohlenoxyd fehlt. Fast in allen Fällen ist im Gas eine kleine Menge ungesättigter Kohlenwasserstoffe enthalten. Nur beim Versuch 10 erreicht sie 7,8%.

Der Wasserstoffgehalt beträgt 30—70%.

Die Gase werden durch hohen Gehalt an gesättigten Kohlenwasserstoffen charakterisiert, der im 11. Versuch 56% erreicht. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe haben ein hohes Molekulargewicht, das auf die Gegenwart von Propan — und in einigen Versuchen (11 und 12) von Butan — hinweist.

Hinsichtlich der Verbrennung von Wasserstoff in diesen Gasen sehen wir aus der Tabelle (Spalte 12), daß bei 280° eine merkliche Verbrennung der gesättigten Kohlenwasserstoffe stattfindet, die mit dem Anwachsen des Kohlenwasserstoffgehaltes und der Zunahme des Molekulargewichts zunimmt. Deshalb wurde, zur Verhütung der Oxydation der Kohlenwasserstoffe, die Verbrennungstemperatur des Wasserstoffs auf 265° C herabgesetzt: die Ergebnisse der Gasanalysen der letzten Versuche zeigen, daß bei dieser Temperatur ein Angriff der Kohlenwasserstoffe gänzlich vermieden werden kann. Bei den beiden letzten Versuchen erfolgt trotz des hohen Gehaltes an gesättigten Kohlenwasserstoffen im Gas und des hohen mittleren Molekulargewichtes keine Kohlendioxydbildung während der Verbrennung des Wasserstoffs.

Auf diese Weise ist diese Methode auch für die schweren Hydrogenisatgase vollkommen geeignet, wenn die Wasserstoffverbrennung bei nicht mehr als 265° vor sich geht. Wenn bei der Analyse ein Angriff der Kohlenwasserstoffe dennoch stattfinden sollte, gewöhnlich infolge von großer Durchströmungsgeschwindigkeit (Versuch 10), muß die Verbrennungstemperatur des Wasserstoffs bis auf 250—240° C herabgesetzt

werden. Wie oben gezeigt worden ist, genügt diese Temperatur vollkommen für eine vollständige Verbrennung des Wasserstoffs.

Die oben entwickelte Methode der Berechnung des Kohlenwasserstoffgehaltes kann auch für Krackgase, die außer Wasserstoff und gesättigten Kohlenwasserstoffen eine große Menge Äthylen-Kohlenwasserstoffe enthalten, angewendet werden.

In diesem Falle muß außer der Allgemeinanalyse und der fraktionierten Verbrennung, die den Gehalt an den einzelnen Gasen und das Gewicht der gesättigten Kohlenwasserstoffe angeben, eine vollkommene Verbrennung des Wasserstoffs, der gesättigten und der Äthylenkohlenwasserstoffe mit der Messung des gebildeten Kohlendioxyds durchgeführt werden.

Vor der Verbrennung müssen Sauerstoff, Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff entfernt werden.

Falls in dem Gas außer Äthylenkohlenwasserstoffen noch Acetylen- und Dienkohlenwasserstoffe und Benzol[1]) vorhanden sind, die gewöhnlich durch spezielle Methoden ermittelt werden, müssen die letzteren vor der Verbrennung entweder entfernt oder bei der Berechnung berücksichtigt werden.

In den meisten Fällen kann die Entfernung aller oben erwähnten Gase bei ihrer anfänglichen Bestimmung durchgeführt werden, darauf kann das ganze Gas in zwei Teile geteilt werden, von denen der erste der fraktionierten Verbrennung und der zweite der vollkommenen Verbrennung über CuO unterworfen wird.

Auf diese Weise ist zur Analyse nur noch eine vollständige Verbrennung erforderlich.

Indem wir das Volumen des Kohlendioxyds, das bei vollkommener Verbrennung gebildet worden ist, durch W, das Volumen des Kohlendioxyds, das den Äthylenkohlenwasserstoffen entspricht, durch V_1 bezeichnen, finden wir aus der Differenz

$$V_1 = W - v \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (13)$$

Für die ungesättigten Kohlenwasserstoffe, von der Formel C_nH_{2n}, findet man nach Gleichung (8) ihr Gewicht y in 100 *ccm* des analysierten Gases:

$$y = \frac{7{,}008 \,.\, 12}{6 \,.\, 22256} V_1 \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (14)$$

Indem man, wie oben, die Tausendstel fortläßt, erhält man:

$$y = \frac{7 \,.\, V_1}{11128} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (15)$$

Das mittlere Molekulargewicht der Äthylenkohlenwasserstoffe kann aus der Gleichung (15)

$$M_1 = y\frac{A_1}{a} = \frac{7\,V_1 A_1}{11128 a_1} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (17)$$

[1]) Auch Kohlenoxyd.

gefunden werden; in dieser Gleichung ist

A_1 = Molvolumen der Äthylenkohlenwasserstoffe

a_1 = Volumen der Äthylenkohlenwasserstoffe in 100 *ccm* des analysierten Gases bei 0^0 und 760 *mm*.

Indem wir A_1 gleich dem Molvolumen des Kohlendioxyds annehmen:

$$A_1 = 22256 \text{ ccm}$$

erhalten wir

$$M_1 = \frac{7\,V_1\,22256}{11128\,a_1} = \frac{14\,V_1}{a_1} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (18)$$

Zusammenfassung.

1. Durchgeführt wurden Analysen verschiedener Proben von Hydrogenisierungsgasen, die in diskontinuierlich betriebenen Autoklaven und auf einer kontinuierlichen Anlage gewonnen wurden, mit einem Gehalt an gesättigten Kohlenwasserstoffen von 2,7—56%.

2. Die Methode der fraktionierten Verbrennung über Kupferoxyd ist zur Analyse von Hydrogenisierungsgasen vollkommen geeignet und bei Verbrennung des Wasserstoffs bei nicht mehr als 265^0 und mäßiger Durchlaßgeschwindigkeit nicht mit einem Angriff der gesättigten Kohlenwasserstoffe verbunden.

3. Bei quantitativer Messung des bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen sich bildenden Kohlendioxyds gestattet diese Methode, das Gewicht der gesättigten Kohlenwasserstoffe mit Hilfe einer fraktionierten Verbrennung allein nach vorgeschlagener Gleichung zu ermitteln.

4. Gleichzeitig kann mit ziemlicher Genauigkeit das mittlere Molekulargewicht der gesättigten Kohlenwasserstoffe bestimmt werden.

Maßanalytische Sulfatbestimmung unter Anwendung von rhodizonsaurem Natrium.

Von

R. Strebinger und **L. v. Zombory.**

Unter Mitwirkung von **L. Pollák.**

Aus dem Institut für Mikroanalyse der Technischen Hochschule Wien und dem Chemischen Laboratorium des Magyar Nemzeti Museum Budapest.

[Eingegangen am 30. März 1936.]

In einer früheren Mitteilung[1]) berichteten wir über die maßanalytische Bestimmung des Sulfat-Ions mit rhodizonsaurem Natrium als Indikator. Dieses Verfahren rief in Fachkreisen ziemlich großes Interesse hervor, da es das erste war, bei dem der Ablauf der Reaktion zwischen den Ba- und

[1]) Diese Ztschrft. **79**, 1 (1930).

den SO_4-Ionen unmittelbar durch den Farbenumschlag einer mit dem Barium reagierenden Verbindung gekennzeichnet wird.

M. L. Tschepelevetzki und S. J. Posdniakov[1]) bezeichnen dieses Verfahren als „eine der besten und schnellsten Methoden" zur Bestimmung des Sulfatgehaltes von technischen Produkten und Düngemitteln. B. Paschke[2]) bestimmt den Sulfatgehalt in Wasser nach unserer Methode mit guten Ergebnissen. W. C. Schroeder[3]) erhielt ebenfalls gute Ergebnisse bei der Analyse von Kesselwässern und stellt dabei fest, daß man mit mindestens 0,1—0,2 n-Lösungen arbeiten soll. R. B. Roschal[4]) setzt der zu titrierenden Lösung Natriumacetat, NH_4Cl und Glycerin zu[5]). M. Kefeli und E. Berliner[6]) verwenden unsere Methode zur Schnellbestimmung des Schwefelgehaltes in Kohlen und Koks. I. C. Giblin[7]) stellt die Beendigung der Reaktion zwischen Ba- und SO_4-Ionen durch Betupfen mit Natriumrhodizonat fest. M. G. Raeder[8]) und des weiteren A. Friedrich und S. Rapaport[9]) erhielten bei der Mikro-Modifikation der Methode keine befriedigenden Ergebnisse. Ebenso unbefriedigend waren die Bestimmungen, die M. N. Maruschkin[10]) zur Feststellung des Sulfatgehaltes in Nitriersäure durchführte, und zwar durch die starke Adsorption von $Ba(NO_3)_2$ an $BaSO_4$. I. M. Kolthoff[11]) bezeichnet den Farbenumschlag als nicht scharf genug und führt dies auf die Inaktivität des Indikators zurück.

Zu diesen sich aus den oben zitierten Arbeiten ergebenden Feststellungen möchten wir kurz folgendes bemerken:

In einer früheren Arbeit[12]) teilten wir schon mit, daß sich Natriumrhodizonat für Mikrobestimmungen als nicht geeignet erwies, da zu unserem Verfahren, das wir hauptsächlich zu Untersuchungen von technischen Produkten ausarbeiten wollten, eine gewisse, minimale Ba-Konzentration nötig ist[12]). Auch wir benutzten bei unseren Bestimmungen anfangs mindestens 0,2 n-Lösungen und gaben auch an, daß das Gesamtvolumen

---

[1]) Journ. Chem. Ind. **8**, 42 (1935). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **62**, 378 (1931); vergl. diese Ztschrft. **90**, 60 (1932). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **5**, 403 (1933); vergl. diese Ztschrft. **98**, 282 (1934). — [4]) Anilinfarben-Ind. (russ.) **4**, 37 (1934); vergl. diese Ztschrft. **102**, 204 (1935). — [5]) Nach einer liebenswürdigen Privatmitteilung können wir berichten, daß auch im analytischen Laboratorium des ungarischen Landeshygienischen Institutes Untersuchungen mit unserer Methode nach der Modifikation von Roschal im Gange sind, die sehr zufriedenstellende Ergebnisse zeitigen. — [6]) Betriebslaboratorium **3**, 201 (1934); vergl. diese Ztschrft. **99**, 76 (1934). — [7]) Analyst **58**, 752 (1933). — [8]) Kong. Norske Vidensk. Selskab. Forhandl. **5**, 32 (1932); vergl. diese Ztschrft. **94**, 275 (1933). — [9]) Mikrochemie **14**, 41 (1933). — [10]) Journ. angew. Chem. Ser. B. (russ.) **6**, 951 (1934); vergl. diese Ztschrft. **104**, 38 (1936). — [11]) Die Maßanalyse, 2. Aufl. (1931). — [12]) Magyar Chemiai Folyóirat **35** (1929).

der Lösungen bei der Titration möglichst gering sein sollte. Kolthoffs Feststellung über den Farbenumschlag dürfte auf irgendeinem Versehen beruhen (vielleicht war der von ihm benutzte Indikator nicht frisch hergestellt). In unserer zitierten Arbeit[1]) stellten wir fest, daß die rote Farbe des Ba-Rhodizonates zuerst einen gelblichen Stich bekommt, beim Gleichgewichtspunkt aber scharf in Gelb umschlägt. Wie bei jeder Farbenumschlagsreaktion, so hängt auch in diesem Fall die Sicherheit und die Schnelligkeit der Bestimmung des Umschlagspunktes von der Übung ab. Um eine einwandfreie Nachprüfung unserer Methode zu erzielen, wurden auf unser Ersuchen — im Institut für anorganische und analytische Chemie der Technischen Hochschule in Wien und im Chemischen Laboratorium des Magyar Nemzeti Museum in Budapest — Serienanalysen vorgenommen, und zwar teils von ausgebildeten Analytikern, die zum erstenmal nach unserem Verfahren arbeiteten, teils aber von Laien, denen wir nur die Technik des Titrierens zeigten. In allen diesen Untersuchungen wurde der Umschlagspunkt in sehr guter Übereinstimmung festgestellt. Daß aber der Indikator seine Aktivität nicht, oder zumindest nicht vollständig verliert, geht daraus hervor, daß die gelb gefärbte Lösung im neutralen Medium beim Äquivalenzpunkt auf Zusatz von 1 Tropfen $BaCl_2$-Lösung von neuem rötlichgelb wird, unter der Einwirkung von Sulfatlösung wird sie aber wieder gelb. In sauren Lösungen zersetzt sich beim Gleichgewichtspunkt auch der Indikator, weshalb die Lösung farblos wird. (Rhodizonsäure.) Bei der Roschalschen Modifikation, deren theoretische Erklärung wohl kaum in der zweifellos vorteilhaften Wirkung von NH_4Cl auf die Ausfällung des Bariumsulfats liegen dürfte, steigert etwas das an Stelle des Alkohols zugesetzte Glycerin die Schärfe des Farbenumschlages. Den Zusatz von Na-Acetat fanden wir bei unseren Versuchen überflüssig.

Um die Verwendbarkeit unseres Verfahrens zu beweisen, führten wir Versuchsserien aus, in denen wir den SO_4-Gehalt von wasserlöslichen Sulfaten in neutraler und saurer Lösung bestimmten.

Bei diesen Versuchen verwendeten wir folgende Lösungen:

a) 0,5 n-$BaCl_2$-Lösung. Die durch Einwägen des p. a.-Salzes hergestellte Lösung wurde gravimetrisch nachgeprüft.

b) 0,2 n-K_2SO_4-Lösung, hergestellt und kontrolliert wie oben. [Na_2SO_4- und $(NH_4)_2SO_4$-Lösungen können mit gleich gutem Erfolg angewendet werden.]

c) Indikator: ungefähr 15 *mg* Na-Rhodizonat (Schuchardtsches Präparat) gelöst in 5 *ccm* Wasser. Von dieser Lösung verwendeten wir für eine Titration 10 Tropfen. Der Indikator ist immer frisch herzustellen, wobei die oben angeführte Menge für 8—10 Titrationen hinreichend ist.

[1]) Magyar Chemiai Folyóirat **35** (1929).

Die Bestimmung neutraler Lösungen führten wir nach den in unserer Originalarbeit angegebenen Vorschriften aus. (Bei abwechselnder Anwendung von Glycerin und Alkohol erhielten wir gleich gute Resultate.) Bei Untersuchung in saurer Lösung hielten wir es für angezeigt, die Methode etwas abzuändern: wir säuerten nämlich nicht die titrierende Sulfatlösung an, titrierten auch nicht mit Schwefelsäure, sondern setzten vor dem Ausfallen des zu bestimmenden Sulfats durch überschüssiges Bariumchlorid zum Reaktionsgemisch 0,3 *ccm* 10%ige Salzsäure zu, ließen die Lösung nach kräftigem Schütteln einige Minuten stehen und setzten dann erst die 10 Tropfen Indikatorlösung zu. Die Titration erfolgte hierauf mit der oben erwähnten 0,2 n-K_2SO_4-Lösung bis zum Verschwinden der roten Farbe. (Zusatz von wenig NH_4Cl ist vorteilhaft.) Ist das Gesamtvolumen der Lösungen größer als 25 *ccm*, so ist ein Zusatz von einigen weiteren Tropfen Indikator knapp vor dem Umschlagspunkt geraten.

SO_4-Bestimmungen in wasserlöslichen Sulfaten.

Die verwendeten Salze waren alle p. a.-Präparate von Merck oder von Kahlbaum. Von jedem wurden 0,2 n-Lösungen hergestellt und deren Gehalt gravimetrisch nachgeprüft Mit jedem Salz wurden je zwei Versuchsreihen ausgeführt, eine in neutraler und eine in salzsaurer Lösung.

Bei unseren Bestimmungen prüften wir folgende Sulfate:

a) die farblosen: K-, Na-, Li-, NH_4-, Mg-, Zn-, Cd-Sulfate und Alaun;

b) die farbigen: Mn-, Cu-, Ni- und Co-Sulfate.

Die Resultate dieser Untersuchungen sind in der Tabelle I zusammengestellt, doch stellen wir fest, daß wir zwecks Raumersparnis nur bei einem Salz die gesamte Versuchsreihe publizieren, bei den übrigen nur die aus ebensolchen Reihenversuchen gewonnenen Mittelwerte.

Tabelle I.

1. Bestimmungen aus Na_2SO_4.

Gemessen 0,2 n-Na_2SO_4-Lösung *ccm*	Gemessen 0,5 n-$BaCl_2$-Lösung *ccm*	Verbrauchte 0,2 n-K_2SO_4-Lösung Berechnet *ccm*	Gefunden *ccm*
	a) in neutraler Lösung		
2,00	2,00	3,00	2,96
3,00	3,00	4,50	4,45
4,00	4,00	6,00	5,94
5,00	5,00	7,50	7,50
6,00	6,00	9,00	8,97
7,00	7,00	10,50	10,41
		Mittelwert: 10,00 *ccm*	9,92 *ccm*

Gemessen 0,2 n-Na_2SO_4-Lösung *ccm*	Gemessen 0,5 n-$BaCl_2$-Lösung *ccm*	Verbrauchte 0,2 n-K_2SO_4-Lösung Berechnet *ccm*	Gefunden *ccm*
	b) in saurer Lösung		
2,00	2,00	3,00	2,93
3,00	3,00	4,50	4,47
4,00	4,00	6,00	6,00
5,00	5,00	7,50	7,56
6,00	6,00	9,00	8,91
7,00	7,00	10,50	10,45
		Mittelwert: 10,00 *ccm*	9,96 *ccm*

2. Bestimmungen aus wasserlöslichen Sulfaten.

Wasserlösliches Sulfat (10 *ccm* 0,2 n-Lösung)	Mittelwert der verbrauchten 0,2 n-K_2SO_4-Lösung neutral *ccm*	sauer *ccm*
Na_2SO_4	9,95	9,94
Li_2SO_4	9,93	9,92
$(NH_4)_2SO_4$	10,06	9,98
$MgSO_4$	9,92	9,94
$ZnSO_4$	9,92	9,93
$CdSO_4$	9,91	9,91
$MnSO_4$	10,08	9,96
Alaun	10,00	9,98
$CuSO_4$	9,93	9,91
$CoSO_4$	Farbumschlag nicht erkennbar	
$NiSO_4$	Farbumschlag nicht erkennbar	

Unter den farbigen Salzen störte bei den Ni- und Co-Sulfaten die Farbe der Lösung, die Feststellung des Äquivalenzpunktes.

Wie aus den obigen Daten ersichtlich ist, liefert die maßanalytische Bestimmung des Sulfatgehaltes wasserlöslicher Sulfaten unter Anwendung von rhodizonsaurem Natrium als Indikator gute Werte.

Wien und Budapest. Februar 1936.

Colorimetrische Bestimmungen von Aluminium mit Hilfe von Alizarin S.

Von

A. P. Mussakin.

Laboratorium für quantitative Analyse des Leningrader Chemisch-Technologischen Instituts.

[Eingegangen am 23. Januar 1936.]

Die colorimetrische Bestimmung von Aluminium nach F. A. Atack[1]) beruht auf der Bildung einer Rotverbindung bei der Einwirkung von Al''' auf alizarinsulfosaures Natrium (Alizarinrot S).

Nach F. W. Atack wird die Bestimmung folgendermaßen ausgeführt: Man säuert die zu prüfende Lösung (5—10 *ccm*) mit Salzsäure oder Schwefelsäure an, fügt 10 *ccm* Glycerin und 5 *ccm* einer 1%igen Lösung des Reagenses hinzu, füllt mit Wasser auf etwa 40 *ccm* auf und macht mit Ammoniak schwach alkalisch. Nach 5 Minuten wird mit verdünnter Essigsäure angesäuert, bis sich die Färbung nicht mehr ändert. Dann füllt man auf 50 *ccm* auf und vergleicht mit Lösungen von bekanntem Gehalt (0,005—0,050 *mg* Al_2O_3).

Bei Anwendung dieser Methode stoßen wir auf eine Reihe von Hindernissen:

Verschiedene Forscher, wie J. H. Yoe und W. L. Hill[2,3]), F. P. Underhill und F. I. Peterman[4]) u. a.[5,6,7]) versuchten, während des Studiums dieser Methode, die Bedingungen einer genauen Bestimmung von Al''' auszuarbeiten. Eine ganze Reihe von Fragen blieb jedoch ungelöst. Die vorgeschlagenen Modifizierungen der Methode sind kompliziert und erreichen nicht ihren Zweck. Infolgedessen hat die Methode von Atack keine Verwendung gefunden.

Die Hauptschwierigkeiten bestehen in folgendem:

1. Der Säuregrad der Lösung, welcher durch Ansäuern mit Essigsäure erzielt worden ist, wirkt äußerst stark auf die Färbungsintensität; gewöhnlich erfolgt beim Ansäuern keine sehr erhebliche Veränderung des Farbtons.

Das wird durch die Indikatoreigenschaften des Alizarins S gegenüber den H'-Ionen bedingt[5]), daher müssen Pufferstoffe unbedingt vermieden

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. **34**, 936 (1915); vergl. diese Ztschrft. **58**, 363 (1919). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **50**, 748 (1928). — [3]) J. H. Yoe, Photom. Chem. Anal. I Colorium. — [4]) Americ. Journ. Physiol. **90**, 1 (1929); durch Chem. Zentrbl. **101**, I, 109 (1930). — [5]) A. P. Mussakin, Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 1085 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2850 (1935). — [6]) P. S. Sawtschenko, Betriebslaboratorium **2**, 23 (1933). — [7]) S. N. Rosanow und G. A. Markowa, Betriebslaboratorium **4**, 1023 (1935).

werden, welche die Lösung bei einem p_H-Wert über 4 zurückhalten. Man muß einen Überschuß an Ammoniak vermeiden und von der Anwendung von Citronensäure zur Beseitigung des Ferri-Ions absehen. Einige Forscher schlugen vor, in den zu vergleichenden Lösungen gleiche p_H-Werte herzustellen. Die Hinweise lauten widersprechend[1,2]).

2. Die Färbung des Alizarinüberschusses wirkt in hohem Grade auf die Totalfarbe der Lösung. Daher finden die meisten Forscher, daß eine Bestimmung nur dann möglich ist, wenn die zu vergleichenden Lösungen fast gleich gefärbt sind. Underhill und Peterman[1]) schlagen vor, einige Standardlösungen anzuwenden. Die Methode ist kompliziert. Es ist auch vorgeschlagen worden, die Aluminiumkonzentration in der zu untersuchenden Lösung und in der Vergleichslösung genau auszugleichen[3,4]). Versuche, die Alizarinfärbung rechnungsmäßig zu berücksichtigen, sind nicht gemacht worden.

3. $Fe^{...}$ bildet mit Alizarin S eine gefärbte Verbindung. Die Anwendung von Citronensäure zwecks Bindung von $Fe^{...}$ ist unzulässig. Underhill und Peterman[1]) schlugen vor, $Fe^{...}$ als $Fe(CNS)_3$ mit Hilfe von Äther zu entfernen.

Die vorliegende Arbeit bezweckt, alle angeführten Schwierigkeiten zu untersuchen, ganz besonders den Einfluß der Alizarinfärbung zu studieren und die einfachste Bestimmungsmethode auszuarbeiten.

Der experimentelle Teil und seine Beurteilung.

a) Der Einfluß des p_H-Wertes auf die Färbungsintensität.

Um den optimalen p_H-Wert, auf den die Lösung vor der Vergleichung der Färbungen im Colorimeter gebracht werden muß, zu bestimmen, verglich ich bei verschiedenen p_H-Werten die sich bei der Reaktion von Alizarin S mit $Al^{...}$ bildenden Färbungen. Derselbe Vergleich wurde auch mit reinem Alizarin S ausgeführt.

Die Farbreaktion der Lösungen wurde auf folgende Weise ausgeführt:

Zu 0,5 *ccm* der Al-Alaunlösung (0,05 *mg* Al_2O_3) wurden 5 *ccm* einer 0,1%igen Alizarin S-Lösung und 1 Tropfen n-Ammoniaklösung hinzugefügt. Nach 5 Minuten gab man 45 *ccm* einer der Pufferlösungen dazu, je nach dem gewünschten p_H-Wert.

Die Lösungen mit p_H-Werten von 1 und 2 wurden nach A. B. Clark und H. A. Lubs aus Salzsäure und Kaliumchlorid hergestellt,

[1]) F. P. Underhill und F. I. Peterman, Americ. Journ. Physiol. **90**, 1 (1929); durch Chem. Zentrbl. **101**, I, 109 (1930). — [2]) S. N. Rosanow und G. A. Markowa, Betriebslaboratorium **4**, 1023 (1935). — [3]) A. P. Mussakin, Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 1085 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II. 2850 (1935). — [4]) P. S. Sawtschenko, Betriebslaboratorium **2**. 23 (1933).

diejenigen mit einem p_H-Wert von 3—8 nach G. S. Walpole aus CH_3COOH und CH_3COONa bereitet[1]).

Die Färbungsintensität wurde durch vielfache und vielseitige Vergleichungen der Färbungen untereinander im Colorimeter von Duboscq bestimmt. Die Färbungsintensität der Lösung mit einem p_H-Wert von 3,6 wurde als 100 angenommen.

Die Resultate sind in Tab. I und Abb. 33 (S. 354) angegeben.

Tabelle I.

Die Färbungen von Aluminium- und Natriumsalzen der Alizarinsulfosäure bei verschiedenen p_H-Werten.
(Ansäuern 5 Min. nach Eintreten der Färbung.)

p_H	Alizarin S-Färbung: ohne $Al^{...}$	Intensität	mit $Al^{...}$ (0,05 *mg* Al_2O_3)	Intensität	Intensitätsverhältnis
1	Gelb-grünlich	24	Gelb-orange (rasch verblassend)	25	1,04
2	—	30	Orange (langsam verblassend)	50	1,67
3	—	34	Orange (stabil)	80	2,35
3,6	—	38,5	—	100	2,60
4	Gelb-bräunlich	50	Orange-bräunlich	130	2,60
4,5	Rot-bräunlich	130	Rot (gelblich)	260	2,00
5	—	400	—	420	1,05
5,5	—	850	—	700	$^1/_{1,22}$
7	Rot-lila	1500	—	1200	$^1/_{1,25}$
8	—	2000	—	1500	$^1/_{1,33}$

Aus der Tabelle und der Kurve ist ersichtlich, in welchem Maße die Färbung von dem p_H-Wert der Lösung abhängt. Deshalb führt ein ungleiches Ansäuern der untersuchten Lösung zu großen Fehlern, besonders beim Vorhandensein von Pufferstoffen, welche einen Säuregrad von einem p_H-Wert über 4 bedingen.

Die Abhängigkeit der Färbung vom p_H-Wert wird hauptsächlich durch die Indikatoreigenschaften des Alizarins S gegenüber den H-Ionen bedingt.

Die Kurve der Färbungsintensität von Alizarin S zeigt (Abb. 33, S. 354), daß die größte Veränderung in der Färbungsintensität in dem p_H-Gebiet von 4—5 stattfindet.

[1]) E. Mislowitzer, Die Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration (1928).

Beim Vergleichen beider Kurven ist ersichtlich, daß die größte Differenz in den Färbungen von Alizarin S mit Al und ohne Al dem p_H-Wert 3,6 entspricht.

Bei Verminderung des p_H-Wertes auf 1 werden die Färbungen gleich, infolge Zerstörung der Al-Alizarinverbindung.

Bei einem p_H-Wert über 5 ist die Färbungsintensität des Alizarins S in Gegenwart von $Al^{\cdots}$ geringer, als in dessen Abwesenheit, weil die bei der gegenseitigen Einwirkung gebildete Verbindung eine geringere Färbung besitzt, als Alizarin S bei diesem p_H-Wert.

Der optimale Säuregrad entspricht also dem p_H-Wert = 3,6.

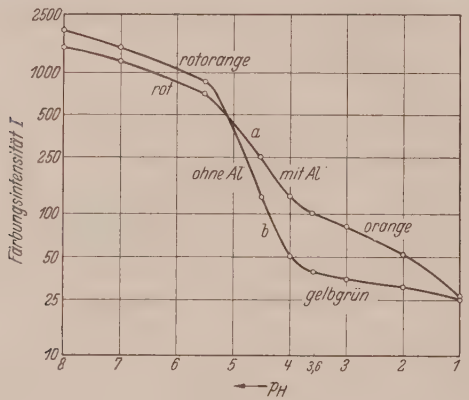


Abb. 33.

b) Der Einfluß der Al-Konzentration auf die Färbungsintensität.

Um die Abhängigkeit der Färbungsintensität von der Al-Konzentration festzustellen, wurden folgende Versuche angestellt:

Zu verschiedenen Mengen (0,1—10 *ccm*) der Al-Alaunlösung (0,01 bis 1,00 *mg* Al_2O_3) wurden 5 *ccm* einer 0,1%igen Alizarin S-Lösung und 1 Tropfen n-Ammoniaklösung hinzugefügt. Nach 5 Minuten wurden 45 *ccm* der Pufferlösung mit einem p_H-Wert von 3,6 (enthaltend 0,185 *g*-Mol. Essigsäure + 0,015 *g*-Mol. Natriumacetat i. *l*) zugesetzt. Auf diese Weise ergaben sich die dem p_H-Wert von 3,6 entsprechenden Färbungen. Die für verschiedene $Al^{\cdots}$-Mengen erhaltenen Färbungen wurden untereinander vielfach und vielseitig im Duboscq-Colorimeter verglichen. Die Resultate sind in Tab. II (S. 355) angeführt (die Spalten c und I_0) und Abb. 34 (S. 356, Kurve I_0).

So wurden die Färbungsintensitäten bestimmt. Die Färbungsintensität für eine 0,010 *mg* Al_2O_3 enthaltende Lösung ist zu 0,010 angenommen.

Tabelle II.
Die Abhängigkeit der Färbungsintensität von der Al-Konzentration.

c	U	I_0	I	i	I_8
Die Menge von Al_2O_3 *mg*	Intensität nach dem Beerschen Gesetz	Beobachtete Intensität für c = 0,010: I = 0,010	I = 0,035	Intensität nach Gleichung (2) i = c + 0,025	Intensität beim p_H-Wert 8
0,010	0,010	0,0100	0,0350	0,0350	15,00
0,015	0,015	0,0116	0,0406	0,0400	
0,020	0,020	0,0133	0,0465	0,0450	13,67
0,025	0,025	0,0146	0,0511	0,0500	
0,030	0,030	0,0156	0,0546	0,0550	12,85
0,035	0,035	0,0169	0,0591	0,0600	
0,040	0,040	0,0190	0,0665	0,0650	11,85
0,045	0,045	0,0202	0,0707	0,0700	
0,050	0,050	0,0225	0,0788	0,0750	11,10
0,060	0,060	0,0250	0,0875	0,0850	
0,070	0,070	0,0270	0,0945	0,0950	9,11
0,080	0,080	0,0300	0,1050	0,1050	
0,100	0,100	0,0370	0,1296	0,1250	6,75
0,150	0,150	0,0470	0,1647	0,1750	
0,200	0,200	0,0615	0,2155	0,2250	3,90
0,250	0,250	0,0701	0,246 —	0,2750	
0,300	0,300	0,0770	0,270 —	0,3250	3,38
0,350	0,350	0,0830	0,290 —	0,3750	
0,400	0,400	0,0870	0,305 —	0,4250	3,38
0,450	0,450	0,0900	0,315 —	0,4750	
0,500	0,500	0,0950	0,333 —	0,5250	3,26
0,600	0,600	0,0980	0,343 —	0,6250	
0,700	0,700	0,1010	0,354 —	0,7250	3,00
1,000	1,000	0,1060	0,371 —	1,0250	

Wie zu erwarten war, ist zwischen der Färbungsintensität und der Al'''-Menge durchaus keine Proportionalität vorhanden. Offenbar werden diese Abweichungen durch die Färbung des überschüssigen Alizarins bedingt. Seine Färbung ergänzt sich mit der Färbung der Al-Verbindung von Alizarin S. Diese Färbung muß berücksichtigt werden. Obgleich die Färbungen der Al-Alizarinverbindung und von Alizarin S verschieden sind, so können doch beide verglichen werden. Wenn man beim p_H-Wert 3,6 die Färbung der Al-Alizarinverbindung für 0,05 *mg* Al_2O_3 als 100 annimmt, so entspricht die Alizarinfärbung ohne Al ungefähr 38,5. Aus diesem Verhältnis kann leicht berechnet werden, welcher Menge von Al_2O_3 die durch Alizarin allein hervorgerufene Färbung entspricht.

Bezeichnen wir diese Menge mit X, so erhalten wir die Gleichung $\frac{0{,}05 + X}{X} = \frac{100}{38{,}5}$ und aus ihr $X = 0{,}03\ mg\ Al_2O_3$.

Da die Färbung von Alizarin S zur Färbung seiner Al-Verbindung hinzutritt, so sind wir berechtigt zu erwarten, daß die Färbungsintensität proportional sein wird nicht der Konzentration an Al, sondern der

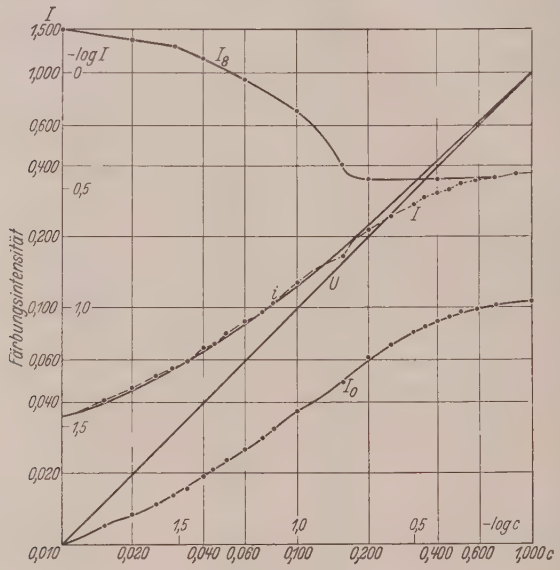


Abb. 34.

Die Menge von Al_2O_3 *mg* (50 *ccm*).

Abhängigkeit der Färbungsintensität von der Al-Konzentration.

U = Theoretische Veränderung nach dem Beerschen Gesetz.
I_0 und I = Beobachtete Veränderungen.
i = Theoretische Veränderung nach Gleichung 2.
I_8 = Beobachtete Veränderung beim pH-Wert 8.

Summe der Al-Konzentration + derjenigen des überschüssigen Alizarins S, die in der der Färbung gleichwertigen Menge Al ausgedrückt ist, d. h. die Abhängigkeit wird nicht durch die Gleichung

1. $i = Kc$ oder $\frac{i_1}{i_2} = \frac{c_1}{c_2}$ oder $c_1h_1 = c_2h_2$ ausgedrückt, sondern durch die Gleichung

2. $i = K(c + a)$ oder $\frac{i_1}{i_2} = \frac{c_1 + a}{c_2 + a}$ oder $(c_1 + a)h_1 = (c_2 + a)h_2$.

Da der Alizarinüberschuß im Vergleich zu der Al-Menge ein großer ist, so können wir die Verminderung der Alizarinmenge infolge der

Reaktion mit Al unberücksichtigt lassen und erwarten, daß die Größe a in der Gleichung 2 eine konstante ist.

Nach den Angaben in Tab. II (S. 355) wurde die Größe a aus Gleichung 2 für verschiedene, jeweils zusammengehörige Werte c_1 und c_2 berechnet. Es fand sich, daß im Gebiet c von 0,010 *mg* Al_2O_3 bis 0,015 diese Größe tatsächlich konstant und gleich 0,025 *mg* Al_2O_3 ist, d. h. äußerst nahe mit dem früher berechneten Wert 0,03 übereinstimmt.

Der Koeffizient a muß für die gegebenen Arbeitsbedingungen bestimmt werden. Zu diesem Zweck werden für die gegebenen Arbeitsbedingungen die Färbungsintensitäten einiger Lösungen von bekanntem Gehalt bestimmt.

Einige verhältnismäßig erhebliche Abänderungen der Methode, z. B. Anwendung von Glycerin, Abänderung der Wartezeit, die Gegenwart der Ionen $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, SO_4'', NO_3', Cl' und selbst PO_4''' (5 *mg* bei 0,05 *mg* Al_2O_3) haben praktisch nur unbedeutenden Einfluß auf den Wert des Koeffizienten a. (PO_4''' schwächt die Farbe etwas ab).

Die Spalte i in der Tab. II (S. 355) ergibt die Intensitätswerte, welche für verschiedene Mengen von Al bei Berücksichtigung der Farbe von Alizarin S zu erwarten waren ($a = 0{,}025$ *mg* Al_2O_3). Nimmt man die Färbungsintensität von Al-Alizarinverbindung als c an, so ist $i = c + 0{,}025$.

Die Intensitätswerte der beobachteten Färbungen stehen auch in Spalte I, jedoch entspricht in dieser Spalte die Färbungsintensität der Lösung mit 0,010 *mg* Al_2O_3 nicht 0,010, sondern der Summe beider Färbungen $0{,}010 + 0{,}025 = 0{,}035$.

Die Gegenüberstellung der Werte der zu beobachtenden Intensitäten (Spalte I) und der nach Formel 2 (Spalte i) berechneten, zeigt ein fast vollständiges Zusammenfallen derselben, sofern nicht mehr als 0,020 *mg* Al_2O_3 vorhanden sind.

Die Abweichungen betragen 2—3%. Dieses Zusammenfallen bestätigt die Brauchbarkeit dieser Formel bei Berechnungen colorimetrischer Bestimmungen. Die Resultate von Tab. II (S. 355) werden durch die Kurven in Abb. 34 (S. 356) wiedergegeben. Auf die Abszissenachse sind die Konzentrationen und auf die Ordinatenachse sind die Intensitäten aufgetragen. Es sind nicht gewöhnliche, sondern logarithmische Achsen.

Die Gerade U drückt das Beersche Gesetz aus, die Kurve i die Gleichung 2.

Die Kurve I ist die beobachtete Intensitätsveränderung. Die Färbungsintensität der Lösung mit 0,010 *mg* Al_2O_3 entspricht 0,035.

Zum Vergleich ist die Kurve I_8 für Farben beim p_H-Wert 8 angeführt.

Bei Betrachtung der Kurven sehen wir, daß die Kurve i sich asymp-

totisch der Geraden U nähert, d. h., daß die Gleichung 2 bei großen Werten von c zusammenfallen muß mit der Beerschen Gleichung.

Die Kurve I fällt gut mit der Kurve i zusammen bis zur Konzentration 0,2 *mg* Al_2O_3. So entspricht die Gleichung 2 bis zu dieser Grenze der beobachteten Färbungsintensität.

Bei Zunahme von Al_2O_3 über 0,20 *mg* tritt sowohl in der Kurve I, als auch in der Kurve I_8 ein Umschlag ein: die Intensität der Färbung hört auf diesem Punkte auf, sich zu verändern. (Beim p_H-Wert 8 verschwindet die lila Nuance). Die Tatsache erklärt sich dadurch, daß der Überschuß an Alizarin S im gegebenen Punkt verschwindet. Es stehen dann die reagierenden Mengen von Alizarin S und $Al^{\cdots}$ in einem konstanten Verhältnis, nämlich auf 0,20 *mg* Al_2O_3 kommen etwa 5 *mg* Alizarin S.

Dieses Verhältnis stimmt mit Atacks Annahme überein, daß $Al^{\cdots}$ mit Alizarin S das normale Salz $[C_{14}H_5O_2(OH)_2SO_3]_3Al$ bildet.

Das nahe Zusammenfallen der Kurve I mit der Kurve i dicht bis zum stöchiometrischen Verhältnis zeigt, daß die Anwendung eines großen Alizarinüberschusses, wie ihn Atack empfiehlt, überflüssig ist.

Da Alizarin S mit Al sich verbindet und aus der Reaktionssphäre verschwindet, so entsteht der Zweifel, ob in der Gleichung 2 die Größe a als konstant angenommen werden kann. Allein, bei Vorhandensein von überschüssigem Alizarin S, wird die Veränderung der Al-Konzentration nur zu einer praktisch unbedeutenden Veränderung der Alizarin S-Konzentration führen. Auch der a-Wert ist praktisch konstant, besonders wenn man in Betracht zieht, daß der a-Wert beträchtlich kleiner ist als der c-Wert. Nur beim Äquivalenzpunkt tritt eine starke Veränderung der Alizarinkonzentration ein, die zu einer Abweichung der Kurve I von der Kurve i bei Punkt 0,15 führt.

Wenn man die Konzentrationsverminderung des überschüssigen Alizarins in Betracht zieht, so erhält man folgende Gleichung

$$i = k\left[c + \left(a - c\frac{a}{b}\right)\right],$$

wobei a und b die Alizarinkonzentration, ausgedrückt durch die äquivalente Menge von Al_2O_3 darstellen; a in der Färbung, b in der Verbindung. Diese Gleichung hat jedoch keine Vorzüge.

Um das Bestimmungsgebiet von $Al^{\cdots}$ zu erweitern, muß man eine entsprechend größere Menge von Alizarin S anwenden. Die Alizarinfärbung und folglich auch die Größe a in der Gleichung 2 wird größer. Die Fehler können größer werden.

c) Die Beseitigung der $Fe^{\cdots}$-Ionen.

Man untersuchte die gewöhnlich empfohlene Methode zur Entfernung von $Fe^{\cdots}$ mittels Citronensäure.

Es wurden die Citronensäure, das Natriumcitrat und die Puffer (bei dem p_H-Wert 3,6), welche nach Sørensen aus Na-Citrat und HCl[1]) bestehen, untersucht. Dabei ergab sich, daß die Citronensäure und ihre Salze das Eisen binden, aber dabei auch die Al-Verbindung rasch zerstören. Ebenso sind zur Beseitigung von $Fe^{\cdots}$ untersucht worden: Phosphorsäure, Weinsäure, Oxalsäure und andere, ohne daß jedoch befriedigende Resultate erzielt wurden.

Dann wurde die Methode, $Fe^{\cdots}$ in Form von $Fe(CNS_3)$ mittels Amylalkohols zu entfernen, untersucht. Diese Methode ergab überaus befriedigende Resultate für die Trennung von $Al^{\cdots}$ und $Fe^{\cdots}$. Eine analoge Methode schlagen Underhill und Peterman vor. Zur Extraktion von $Fe(CNS)_3$ wenden sie Äther an. Augenscheinlich ist eine Beseitigung durch Amylalkohol vollständiger und einfacher.

Die Beseitigung wurde wie folgt ausgeführt: Die Lösung (etwa 3 *ccm*), welche verschiedene Mengen von Al (entspr. 0,010 bis 0,100 *mg* Al_2O_3) und verschiedene Mengen von $Fe^{\cdots}$ enthielt, wurde mit 1 *ccm* 30%iger KCNS-Lösung und 1 *ccm* Amylalkohol versetzt. Nach dem Durchschütteln bildeten sich zwei Schichten. Die obere Schicht enthielt $Fe(CNS)_3$ und wurde von der unteren im Scheidetrichter getrennt. Die Behandlung mit Amylalkohol wurde wiederholt. In der $Fe^{\cdots}$-freien Lösung wurde $Al^{\cdots}$ nach obiger Methode bestimmt. Die gefundenen Mengen entsprachen vollkommen den angenommenen. Die Bestimmung wurde rasch ausgeführt. Der Verbrauch von Amylalkohol ist gering. Die $Fe(CNS)_3$ enthaltende Schicht kann zur Bestimmung von $Fe^{\cdots}$ benutzt werden.

d) Die Stabilität der Färbung.

Zwölf gewöhnliche Probiergläschen wurden mit wie früher vorbereiteten Färbungslösungen, welche verschiedene Mengen von Al enthielten, bis zu 12 *ccm* angefüllt. Bei Betrachtung der Lösungen in der Richtung der Achse der Probiergläschen war die Verschiedenheit der durch 0,01 *mg* Al_2O_3 je 50 *ccm* hervorgerufenen Färbungen deutlich bemerkbar. Nach 15 Tagen wurden frisch vorbereitete Färbungen mit dieser Serie verglichen. Es wurde bemerkt, daß in den Grenzen der Unterscheidungsmöglichkeit die Färbungen der Serie fast keine Veränderung erfahren hatten. Obgleich diese Versuche nur orientierenden Charakter trugen, kann man doch annehmen, daß diese Serie von Färbungslösungen von großem Nutzen sein kann, wenn auch nur für annähernde Bestimmungen, da die Färbungen der Lösungen mit einem p_H-Wert von 3,6 genügend konstant sind.

[1]) E. Mislowitzer, Die Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration (1928).

e) Arbeitsvorschrift.

Auf Grund der oben erwähnten Experimente ergibt sich folgende Arbeitsvorschrift für die Al-Bestimmung:

Die zu prüfende, schwach saure oder neutrale Lösung, die 0,01 bis 0,15 *mg* Al_2O_3 in 0,1—5 *ccm* entspricht, befreit man nach der oben angegebenen Methode von $Fe^{\cdots}$. Dann fügt man 5 *ccm* 0,1%ige Alizarin S-Lösung und n-Ammoniaklösung hinzu, bis die Färbung von 1 Tropfen von Gelb nach Rotlila umschlägt. Nach 5 Minuten werden 40 *ccm* der Pufferlösung mit einem p_H-Wert von 3,6 (enthaltend 0,185 *g*-Mol. Essigsäure und 0,015 *g*-Mol. Natriumacetat i. *l*) zugesetzt. Dann füllt man auf 50 *ccm* auf und vergleicht mit einer Lösung von bekanntem Gehalt, die in der gleichen Weise hergestellt wird.

Die Resultate werden nach der Gleichung 2 berechnet ($a = 0{,}025$ *mg*).

Damit die Färbungen der zu vergleichenden Lösungen sich nicht stark unterscheiden, kann man die Standardlösung nach der früher von mir vorgeschlagenen Methode[1]) bereiten. Zu diesem Zweck wird zu der rotlila Lösung ohne $Al^{\cdots}$, welche mit der zu prüfenden Lösung die gleiche Menge von Beimengungen (NaCl, KCNS usw.), Salzsäure, Alizarin S und Ammoniak enthält, eine neutrale Lösung von $Al^{\cdots}$ (entsprechend 0,1 *mg* Al_2O_3 in 1 *ccm*) bis zur gleichen Färbung (rotorange) hinzugefügt usw. Nach 5 Minuten wird zu beiden Lösungen die Pufferlösung mit einem p_H-Wert von 3,6 zugesetzt. Dann füllt man bis auf 50 *ccm* auf und vergleicht.

Zusammenfassung.

1. Für die sich bei der Reaktion von Al mit Alizarin S bildenden Färbungen ist die Intensitätskurve für verschiedene p_H-Werte festgelegt worden.

Ferner wurde die Färbungskurve für das Alizarin S erhalten.

Es ergab sich, daß der optimale Säuregrad für die zu vergleichenden Färbungen beim p_H-Wert 3,6 liegt.

2. Die Intensitätskurven der Färbungen, welche sich bei der Einwirkung von Alizarin S auf verschiedene Mengen von Al bilden, sind aufgestellt worden.

Es ergab sich, daß die Kurve nicht dem Beerschen Gesetz $c_1h_1 = c_2h_2$ entspricht, sondern der Gleichung $(c_1 + a)h_1 = (c_2 + a)\,h_2$, worin a die Konzentration des überschüssigen Alizarins S ist, ausgedrückt durch die eine Färbung gleicher Intensität hervorrufende Menge Al_2O_3. Die Bedingungen 1 und 2 erlauben es, Al mit verhältnismäßig größerer

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **3**, 1085 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2850 (1935).

Genauigkeit zu bestimmen, sogar bei großem Konzentrationsunterschied, ohne vorausgehende genaue Ausgleichung.

3. Zur Beseitigung des Ferri-Ions wird die Methode der Extraktion in Form von $Fe(CNS)_3$ mittels Amylalkohols vorgeschlagen.

4. Es ist ermittelt worden, daß die Färbung der Al-Alizarinverbindung beim p_H-Wert 3,6 genügend stabil ist, sodaß man für die annähernde Bestimmung von Al eine Serie von Färbungslösungen anwenden kann.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

H. Brückner.

Apparate. Eine neue Zirkulations-Rührvorrichtung[1]), bei der hohe Umdrehungsgeschwindigkeiten angewendet werden können, hat W. Pflugbeil[2]) beschrieben. Diese dient vor allem für das Durchmischen von Flüssigkeitsgemischen verschiedenen spezifischen Gewichts sowie von Suspensionen. Das Gerät besteht aus einem mit einem Elektromotor direkt gekuppelten Rührer, sowie einem Standgefäß mit Einsatzstück, das mit Durchlaßöffnungen versehen ist. Der Rührer bewirkt eine strudelnde und zugleich saugende Bewegung, wodurch die obere Flüssigkeitsschicht durch die Löcher in den Einsatzcylinder gelangt und wirbelnd nach dem Standglas strömt. Durch Betätigung eines Schalters wird die Drehrichtung umgekehrt, so daß das Gemisch die entgegengesetzte Strömungsrichtung einnimmt.

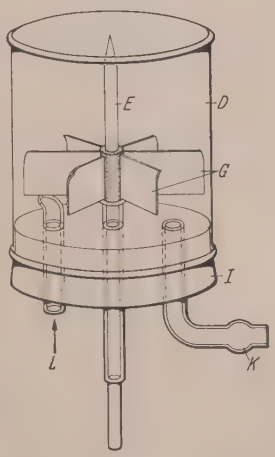


Abb. 35.

Ein einfaches Rührwerk für Laboratoriumszwecke stammt von G. T. Austin[3]) (Abb. 35). Es besteht im wesentlichen aus einer runden Blechdose D, die mit dem Gummistopfen I abgeschlossen ist. Durch diesen wird die Rührerwelle E geführt, an die wiederum die Blechflügel G angekittet sind. Die Wellenführung muß gasdicht in einem mit Öl geschmierten Rohr erfolgen. Durch den Gummistopfen führten ferner ein Luftansaugrohr L von 5 *mm* lichter Weite, das sich am oberen Ende zu einer Düse verengt und ein Luftabsaugrohr K, das an eine Vakuumleitung angeschlossen wird. Der unten herausragende Teil der mit Flügeln versehenen Welle ist unten wieder mit Rührarmen versehen und rotiert in der zu rührenden Flüssigkeit.

[1]) D.R.G.M.; Hersteller: Fa. Pflugbeil, Berlin N 65. — [2]) Chem. Ztg. **59**, 389 (1935). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 206 (1935).

Einen einfachen Heißwassertrichter, den Abb. 36 wiedergibt, kann man sich nach einem Vorschlag von J. R. Caldwell[1]) leicht aus den gebräuchlichen Laboratoriumshilfsmitteln selbst herstellen. Er besteht aus einem abgesprengten Flaschenoberteil, einem Trichter und einem Wasserumlaufrohr aus Kupfer oder Glas, das mit Gas geheizt wird. Als Füllflüssigkeit dient Wasser oder eine Salzlösung.

Eine Waschflasche nach E. J. de Beer[2]), die sich vor allem für quantitative Arbeiten eignet, zeigt Abb. 37. Mit diesem Gerät ist es möglich, abgemessene Volumina Waschflüssigkeit zu entnehmen. Das Glasrohr A ist in den inneren Behälter der Spritzflasche eingeschmolzen

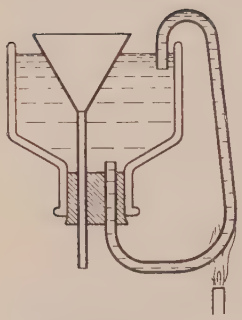


Abb. 36.

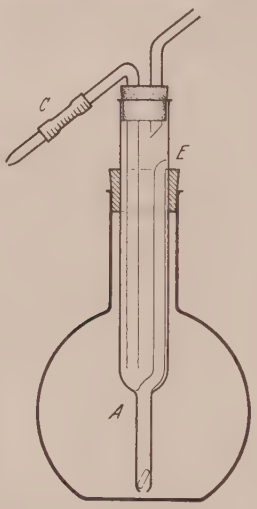


Abb. 37.

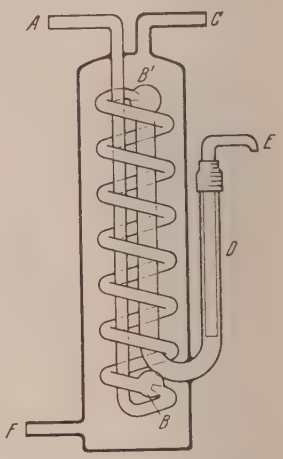


Abb. 38.

und am unteren Ende zu einem engen Durchlaß verengt. In diesem Rohrende befindet sich ein an seinen Enden rund abgeschmolzenes Stück Glasstab. Dieses einfache Ventil erzeugt einen genügend großen Druckwiderstand, um bei der Bedienung der Flasche nur die Flüssigkeit aus dem inneren Gefäß herauszuspritzen und ein Nachdringen derselben von außen nach innen bei plötzlichen Druckänderungen zu verhindern. Ein kleiner Einschnitt in den Stopfen bei E ermöglicht eine Ableitung von Luft, die durch das Ventil in den Kolben eindringen kann. Die Füllung des inneren Behälters erfolgt durch Saugen am Mundstück bei gleichzeitigem Abquetschen des Gummischlauches bei C.

Über ein Gaswaschgerät, bei dem man die Waschflüssigkeit zeitweise ablassen und ergänzen kann, ohne die Waschflasche zu öffnen, hat R. Spence[3]) kürzlich berichtet. Das Gas tritt bei A in das Gerät (Abb. 38) ein, perlt von B aus in Form von Gasblasen durch die Spirale,

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 76 (1935). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 67 (1935). — [3]) Journ. Soc. Chem. Ind. **54**, 158 T (1935).

in der eine intensive Waschung stattfindet und verläßt es über die Öffnung B′ bei C. Die Flüssigkeit fällt bei B′ in das U-Rohr D und fließt bei E ab. Durch Verbinden von E mit F kann die Flüssigkeit in das Gerät zurückgeleitet werden, anderenfalls wird bei F frische Lösung zugegeben. Wenn das Gas unter etwas höherem Druck steht, muß das Einsatzrohr E entsprechend weit nach oben gezogen werden. Das Verhältnis Gas:Flüssigkeit in der Spirale wird vornehmlich von der Ganghöhe derselben, der Flüssigkeitshöhe in dem Rohr unterhalb B′ und dem Spiralrohrdurchmesser bestimmt.

Zum Verschließen von rauchende Salpetersäure enthaltenden Glasflaschen hat D. Harris[1]) die Verwendung von Korkstopfen empfohlen, die mit einer 5fachen Schicht von Aluminiumfolie umkleidet sind. Aluminium ist gegenüber einer mehr als 80%igen Salpetersäure vollkommen beständig, so daß auch der Korkstopfen völlig unversehrt bleibt. 80%ige Salpetersäure korrodiert im Verlauf eines Jahres Aluminium in einer Schichthöhe von nur 0,15 *mm*, bei 95%iger Salpetersäure sind es sogar nur 0,06 *mm*. Eine gleiche Beständigkeit weist Aluminiumfolie gegenüber Nitriersäure auf.

Ein einfaches und rasch zum Ziel führendes Verfahren zum Öffnen festsitzender Glasstöpsel wird von H. Schanz[2]) empfohlen. Es beruht auf der Anwendung von zwei Brettstückchen gleicher Stärke und gleicher Länge, die länger sein müssen als die Höhe der Flasche. Die beiden Brettchen werden so an die Flasche angelegt, daß sie diametral unter dem überstehenden Rand des Stöpsels zu liegen kommen und den Flaschenhalswulst sowie den Flaschenrumpf an der oberen Krümmung berühren. Mit der einen Hand werden die Brettchen fest von oben an die Flasche gepreßt; dabei wird die Hand so gelegt, daß das eine Brettchen mit den Fingerspitzen, das andere mit dem Handballen festgehalten wird. Das Ganze wird einige *cm* über eine feste Unterlage gehalten und mit einem kurzen Ruck auf diese aufgestoßen. Wenn die Flasche beim ersten Aufstoß noch nicht geöffnet sein sollte, genügt zumeist ein nochmaliges Aufstoßen, bei dem jedoch zweckmäßig die Anlegepunkte der beiden Brettchen am Stöpsel um 90° verschoben werden.

Die Konstruktion verschiedener Glashähne, die beim Arbeiten mit fettangreifenden Gasen verwendet werden können, hat A. Pinkus[3]) beschrieben. In den Stöpsel des Hahns ist ein Ring eingeschliffen. Oberhalb des Ringes wird der Stöpsel mit einem gewöhnlichen Fett, unterhalb des Ringes mit Metaphosphorsäure bestrichen. Auf diese Weise kann man die Metaphosphorsäure vor der Einwirkung von Luftfeuchtigkeit schützen. Nach einer weiteren Konstruktion sind zwei Ringe in den Stöpsel eingeschliffen, so daß der untere, mit dem Gas in Berührung kommende Teil des Hahns vollkommen ohne Schmiermittel bleiben kann.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 162 (1935). – [2]) Chem. Ztg. **59**, 369 (1935). – [3]) Bull. soc. chim. Belg. **43**, 462 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, I, 2851 (1935).

Für das Anbinden von Stopfen, Hähnen usw. an Spezialgeräten hat B. S. Evans[1]) an Stelle der gebräuchlichen Fäden die Verwendung von dünnem Eisendraht empfohlen.

Ein Heber, der durch Öffnen eines Hahnes zur Betätigung gebracht wird, ist von B. S. Evans[1]) angegeben worden. Er besteht aus einem zweischenkligen Glasrohr gewöhnlicher Heberform. Über den längeren Schenkel ist ein mit Hahn versehenes, etwas weiteres Rohr geschoben, das oben mit einem Stück beide Rohre umschließenden Gummischlauchs gedichtet ist. Durch den Hahn kann man den längeren Schenkel, bezw. den Heber mit Flüssigkeit füllen; nach Schließen des Hahns kehrt man den Heber um, senkt den kurzen Schenkel in das zu entleerende Gefäß und öffnet den Hahn. Hierdurch tritt der Heber in Wirksamkeit. H. Brückner.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

L. Fresenius. E. Einecke und **J. Harms.**

Literatur. I. M. Kolthoff und E. B. Sandell, Textbook of Quantitative Inorganic Analysis. 749 Seiten. Verlag The Macmillan Company, New York 1936. Preis $ 4.50.

Die zum größten Teil in deutscher Übersetzung erschienenen Bücher Kolthoffs erfreuen sich bei uns einer erheblichen Beliebtheit wegen ihrer Klarheit und Zuverlässigkeit. Auch das vorliegende, zur Einführung von Studierenden in die quantitative Analyse bestimmte Buch besitzt diese beiden Eigenschaften. Die Auswahl des Stoffes ist allerdings rein unter didaktischen Gesichtspunkten erfolgt. Die Beschreibung der einzelnen Analysenverfahren bringt naturgemäß nichts Neues, abgesehen vielleicht davon, daß in einzelnen Fällen in den Vereinigten Staaten andere Methoden bevorzugt werden wie bei uns. Recht gut gelungen ist der allgemeine theoretische Teil, in dem sich eine Fülle wichtiger Ratschläge findet. Die Maßanalyse, die der Verfasser ja schon eingehend behandelt hat, wird eher etwas kürzer besprochen wie die Gewichtsanalyse. Sehr knapp und nach unseren Begriffen auch zur Einführung kaum ausreichend ist der Abschnitt über physikochemische Methoden Zum Schluß werden noch einige ausgewählte Verfahren über die Analyse komplizierter zusammengesetzter Stoffe (Bronzen, Stahl, Silicate) gebracht.

L. Fresenius.

Rhenium. Vor wenigen Jahren hat der eine von uns die analytische Physik und Chemie des Rheniums zusammenfassend behandelt[2]). Inzwischen sind einige weitere Arbeiten erschienen, über die im folgenden berichtet werden soll.

W. Geilmann, F. W. Wrigge und F. Weibke[3]) haben sich mit dem Nachweis und der Bestimmung kleiner Rheniummengen mit Hilfe von Kaliumrhodanid und Zinn II-chlorid beschäftigt.

[1]) Analyst **60**, 242 (1935). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **90**, 127, 214 (1932). — [3]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **208**, 217 (1932).

Sie stützen sich dabei auf eine Beobachtung von Ida und W. Noddack[1]), nach der Rhenium, ähnlich dem Molybdän, mit löslichen Rhodaniden eine gelb bis rotgelb gefärbte Verbindung gibt, die sich mit Äther ausschütteln läßt. Die Empfindlichkeit dieser Farbreaktion läßt sich durch Zusatz weniger Tropfen ZinnII-chlorid-Lösung außerordentlich erhöhen.

Arbeitsvorschrift. Zu etwa 5 *ccm* der neutralen rheniumhaltigen Lösung, die frei von allen mit Rhodanid und ZinnII-chlorid reagierenden Stoffen sein muß, werden 1—2 *ccm* 20%iger Salzsäure, 0,5 *ccm* 10%iger Kaliumrhodanidlösung und einige Tropfen, höchstens 0,5 *ccm* einer 10%igen ZinnII-chlorid-Lösung gegeben. Je nach der vorhandenen Rheniummenge zeigt sich eine orangerote bis schwach gelbe Färbung, die mit 1 *ccm* Äther oder Essigester ausgeschüttelt werden kann. Während die wäßrige Lösung noch durch 1 γ Rhenium wahrnehmbar gelb gefärbt wird, ist dies beim ätherischen Auszug selbst noch bei 0,5 γ der Fall. Sind die auf Rhenium zu prüfenden Lösungen gefärbt, so führt das Ausschütteln mit Äther fast immer zum Ziel. In Anwesenheit von FeIII muß die ZinnII-chlorid-Konzentration größer als ausreichend sein, um alles FeIII zu FeII zu reduzieren Tritt mit $SnCl_2$ und KSCN eine Fällung ein, so wird diese vervollständigt und das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt.

Da, wie oben erwähnt, das Molybdän dasselbe Verhalten gegen KSCN und $SnCl_2$ zeigt, ist der Rheniumnachweis selbstverständlich nur dann eindeutig, wenn Molybdän sicher nicht anwesend ist.

Es lag natürlich nahe, die eben beschriebene qualitative Farbreaktion zu einer colorimetrischen Bestimmungsmethode für Rhenium auszubauen. Dabei ergaben sich jedoch dieselben Schwierigkeiten, die bei der entsprechenden Molybdänverbindung bereits bekannt sind. Die Farbtiefe der wässerigen Lösung und ihre Beständigkeit hängen nämlich einmal stark von der Acidität der Lösung ab und werden zum andern durch den Gehalt an ZinnII-chlorid beeinflußt. Aber trotzdem läßt sich diese Methode bei genauerem Innehalten bestimmter Versuchsbedingungen, die sich aus einer sorgfältigen Untersuchung ergeben haben, zur quantitativen Bestimmung kleiner Rheniummengen (0,05—5 *mg*) verwenden.

Arbeitsvorschrift. Die nahezu neutrale Perrhenatlösung wird in einem Scheidetrichter nach Zusatz von 10 *ccm* 20%iger Salzsäure und 2 *ccm* 10%iger Kaliumrhodanidlösung auf etwa 50 *ccm* verdünnt, mit 10 *ccm* 20%iger ZinnII-chlorid-Lösung versetzt und gut gemischt. Nach genau ½ Minute wird mit 20 *ccm* Äther schnell ausgeschüttelt. Die wäßrige Schicht wird abgetrennt und noch zweimal mit je 10 *ccm* Äther durchgeschüttelt. Die vereinigten Ätherextrakte werden im Meßkolben auf 50 *ccm* aufgefüllt und mittels eines Tauchcolorimeters gemessen. Der Äther kann auch durch Essigester ersetzt werden. Als Vergleichslösung muß eine Kaliumperrhenatlösung dienen, die etwa den gleichen Rheniumgehalt besitzt und in gleicher Weise behandelt wird. Besonders ist darauf zu achten, daß die Zeiten zwischen der Zugabe des Zinn II-chlorids und dem Ausschütteln genau gleich sind, da die Farbtönung hiervon erheblich

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **181**, 19 (1929).

abhängig ist. Vergleichs- und Bestimmungslösung müssen möglichst zur selben Zeit hergestellt werden. Diese Schwierigkeiten schränken den Wert des Verfahrens ein.

Die benutzten Reagenzien werden folgendermaßen hergestellt:

Zinn II-chlorid - Lösung: 10 *g* des käuflichen Stannochlorids ($SnCl_2.2H_2O$) werden in möglichst wenig Salzsäure gelöst; die Lösung wird mit Wasser auf 500 *ccm* verdünnt. Zum Schutze vor Oxydation werden einige Röllchen Zinn in die Lösung gegeben.

Kaliumrhodanidlösung: Aus dem käuflichen Salz wird eine 10%ige Lösung in Wasser hergestellt.

Salzsäure: Konz. Salzsäure wird durch Wasser auf einen HCl-Gehalt von 20% verdünnt.

Äther: 200 *ccm* des käuflichen Äthers werden kurz vor Gebrauch mit einem Gemisch von 20 *ccm* Zinn II-chlorid-Lösung, 5 *ccm* Rhodanidlösung, 10 *ccm* Salzsäure und 20 *ccm* Wasser gut durchgeschüttelt. Ebenso wird der etwa zu verwendende Essigester behandelt.

Die Methode wurde an einer großen Zahl von Beispielen untersucht.

Es wurden colorimetrische Bestimmungen von etwa 0,05—5 *mg* Rhenium durchgeführt und dabei Fehler von etwa —10% bis + 4% beobachtet, ohne daß ein Zusammenhang zwischen diesen und der Konzentration zu erkennen gewesen wäre. Die Genauigkeit ist wohl allzu abhängig von der Zeit, in der die Analyse durchgeführt wird. Auch der direkte Vergleich der Lösungen ohne Ausschütteln mit Äther wurde an einigen Beispielen geprüft. Wenn der Zusatz von Zinn II-chlorid zur Vergleichs- und zur Prüfungslösung gleichzeitig erfolgt, und der Rheniumgehalt nahezu derselbe ist, ergeben sich Werte, die hinsichtlich ihrer Genauigkeit etwa mit den oben angeführten übereinstimmen.

Die maßanalytische Bestimmung der Rheniumoxyde. Eine genaue Bestimmung läßt sich nach W. Geilmann und L. C. Hurd[1]) entweder durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd und Titration der gebildeten Perrheniumsäure mit Lauge oder durch Oxydation mit Ferrisulfatlösung und Bestimmung des gebildeten Ferrosalzes durch Permanganattitration durchführen.

Die direkte Titration mit Permanganat ergibt nach O. Ruff und W. Kwasnik[2]) wenig brauchbare Resultate, da die Oxydation durch Permanganat zu einem Gleichgewicht zwischen 6- und 7wertigem Rhenium führt, das etwa in der Mitte zwischen beiden Wertigkeitsstufen liegt.

Die Bestimmung von Re_2O_7 erfolgt, da das Oxyd auf Ferrisalzlösung nicht einwirkt, sich mit Wasser aber sofort zu Perrheniumsäure umsetzt, durch Titration mit Alkalilauge. Die freie Säure ist stark dissoziiert, so daß sich der Endpunkt der Titration mit jedem Indikator feststellen läßt, dessen Umschlagspunkt zwischen $p_H = 3$ und 10 liegt.

[1]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **210**, 350 (1933). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **209**, 116 (1932).

Eine Oxydationswirkung auf die Indikatoren wurde nicht beobachtet. Die Titration muß wegen des hohen Äquivalentgewichtes mit sorgfältig eingestellter, etwa 0,04 n-, bezw. 0,02 n-Lauge aus einer in $^1/_{20}$ *ccm* geteilten Bürette erfolgen.

Eine Anzahl Probebestimmungen, die mit den Indikatoren Phenolphthalein, Kresolrot, Thymolblau, Bromthymolblau, Methylorange und Methylrot durchgeführt wurden, ergaben bei Anwendung von 10—100 *mg* Re_2O_7 maximale Fehler von — 0,3 und + 0,2 *mg*. Der mittlere Fehler lag bei — 0,2 *mg*.

Die Bestimmung von ReO_3 durch direkte Titration mit Lauge ist nicht möglich, da das Oxyd in Wasser unlöslich ist. Mit überschüssiger Lauge entstehen Natriumperrhenat und -Rhenit[1]). Wasserstoffsuperoxyd dagegen oxydiert ReO_3 rasch zu Perrheniumsäure, ebenso wie Ferrisulfat, das unter Bildung der äquivalenten Menge Ferrosalz glatt reduziert wird.

Die acidimetrische Titration wird wie folgt ausgeführt: Das Oxyd wird in 20—30 *ccm* Wasser aufgeschlämmt und tropfenweise mit einer neutralen Mischung gleicher Teile Wasser und Perhydrol versetzt, bis alles gelöst ist. Durch schwaches Erwärmen kann man die Auflösung etwas beschleunigen. Der Überschuß an Wasserstoffsuperoxyd wird verkocht und die freie Perrheniumsäure mit eingestellter Alkalilauge titriert.

Die Oxydprobe kann auch nach Zusatz einer gemessenen Menge eingestellter Natronlauge mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert und der Laugenüberschuß mit Säure zurücktitriert werden. Auch hier ist die Verwendung von 0,02 n-Lauge und Säure wegen des hohen Äquivalentgewichtes ratsam. Die Probebestimmungen zeigten bei 14 Analysen und angewendeten Mengen von 4—127 *mg* ReO_3 maximale Fehler von + 0,3 und — 0,4, während der mittlere Fehler bei — 0,1 *mg* lag.

Zur Bestimmung mit Ferrisulfat wird die Probe mit 5 *ccm* einer 10%igen schwefelsauren Lösung von Ferrisulfat (oder Ferriammoniumsulfat) versetzt und schwach erwärmt. Nach vollständiger Lösung wird zur Entfärbung und besseren Erkennung des Endpunktes der Titration eine ausreichende Menge Orthophosphorsäure zugesetzt und das gebildete Ferrosalz mit 0.033—0.02 n-Permanganatlösung titriert. Da die Phosphorsäure die vollständige Auflösung des Oxydes erheblich verzögert, darf sie erst nach erfolgter Lösung zugesetzt werden. 1 *ccm* 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung entspricht 23,41 *mg* ReO_3. Die Probebestimmungen zeigen nahezu dieselbe Genauigkeit wie diejenigen mit Alkalilauge und Wasserstoffsuperoxyd.

Zur Titration von ReO_2 bedient man sich der oxydimetrischen Bestimmung mit Ferrisulfat und Permanganat in der beim ReO_3 geschilderten Weise. Da sich gealterte und hoch erhitzte Proben von ReO_3 nur relativ schwer lösen, ist ein längeres Erwärmen der fein zerriebenen Masse mit der Ferrisulfatlösung erforderlich. Zur Verhinderung der Luftoxydation des Ferrosalzes wird am besten von Zeit zu Zeit das jeweils entstandene Ferrosalz mit $KMnO_4$ oxydiert.

[1]) Ida und W. Noddack, Das Rhenium, S. 57 (1933).

1 *ccm* 0,12 n-$KMnO_4$-Lösung entspricht 7,277 *mg* ReO_2.

Einige Analysen ließen sich annähernd mit derselben Genauigkeit durchführen wie die Probebestimmungen von ReO_3 mit Wasserstoffsuperoxyd und Alkalilauge.

Die acidimetrische Bestimmung von ReO_2 ist nicht möglich, da sich ReO_2 weder in Wasser, noch in Lauge auflöst. Bei Zutritt von Luftsauerstoff tritt in alkalischer Lösung eine partielle Oxydation zu Perrhenat ein. In überschüssiger Lauge bewirkt Wasserstoffsuperoxyd sofortige Oxydation, wenn ReO_2 frisch gefällt ist. In diesem Zustand hält es aber leicht Basen oder Säuren zurück, die sich durch Auswaschen nicht vollständig entfernen lassen. Dabei besteht außerdem die Gefahr teilweiser Oxydation von ReO_2, worin eine neue Fehlerquelle liegt.

Die Bestimmung der Oxyde in ihren Gemischen ist auf folgendem Wege möglich:

Das Oxydgemisch wird mit ausgekochtem Wasser extrahiert, durch ein Asbestfilter filtriert und das gelöste Rheniumheptoxyd mit Lauge titriert. Die Filtration ist notwendig, weil die suspendierten Oxyde, vor allem ReO_3, einen erheblichen Mehrverbrauch an Lauge bedingen würden.

Da die Bestimmung von ReO_3 neben ReO_2 durch Behandeln des Gemisches mit H_2O_2 und Titration der aus ReO_3 gebildeten Perrheniumsäure stets zu hohe Werte liefert, weil auch ReO_2 merklich oxydiert wird, bleibt für die Bestimmung beider Oxyde nebeneinander nur die Behandlung mit Ferrisulfat und Berechnung der Komponenten aus dem gefundenen Permanganatverbrauch und der Einwage übrig. Trotz der einer indirekten Analyse anhaftenden Fehler ergaben 14 Probeanalysen (abgesehen von zwei Fällen, in denen bei 30, bezw. 8 *mg* angewendetem Rhenium ein Fehler von + 1,2, bezw. — 1,2 *mg* auftrat) maximale Fehler von + 0,6 und — 0,5 *mg*, bei einem mittleren Fehler von 0,0 *mg*.

Die genaue Bestimmung der Oxyde neben dem Metall ist nach keiner der geschilderten Methoden möglich, da je nach Korngröße, Einwirkungsdauer und Reaktionstemperatur sowohl von Wasserstoffsuperoxyd als auch von Ferrisulfat merkliche Metallmengen gelöst werden. Wasserstoffsuperoxyd löst z. B. 50 *mg* eines durch Reduktion von Ammoniumperrhenat erhaltenen fein verteilten Metalles innerhalb von 30—40 Minuten bei 60° völlig auf, bei Zimmertemperatur in derselben Zeit etwa 5—10 *mg*.

Auch beim Arbeiten mit dem sehr leicht löslichen Rheniumtrioxyd wurden in Gegenwart von 7 *mg* Metall anstatt 49,7 *mg* ReO_3, 51,4 *mg* ReO_3 gefunden.

Ferrisulfat zeigt eine wesentlich geringere Fähigkeit, das Metall zu lösen; von 50 *mg* Rhenium wurden bei 60° durch 50 *ccm* 10%ige saure Ferrisulfatlösung nach 5 Minuten 0,4—0,5 *mg* und nach 60 Minuten 0,8—1,0 *mg* Rhenium gelöst. Wegen des hohen Permanganatverbrauches des gelösten Metalles sind aber trotzdem die gefundenen Oxydwerte viel zu hoch. Neben 6,4 *mg* Metall wurden 26,7 statt 25,6 *mg* ReO_3 gefunden. Da ReO_2 sich nur langsam auflöst, sind die Fehler bei Gemischen von Metall und ReO_2 entsprechend größer. Neben 4 *mg* Metall wurden 26,8

(26,4) *mg* statt 19.8 *mg* ReO_2 erhalten. Liegen Hydrate von ReO_2 vor, so wird infolge ihrer leichteren Auflösbarkeit der Fehler natürlich geringer. Bei 5—10 Minuten Einwirkungsdauer wurden so in Gegenwart von 10,2 *mg* Metall 20,5, bezw. 21,4 *mg* ReO_2 statt gegebener 20,2 *mg* gefunden. Liegt kompaktes Metall vor, so dürften die Bestimmungen des Oxydes neben dem Metall allerdings weit genauer ausfallen.

An Stelle von Ferrisulfat kann auch 5%ige CerIV-sulfat-Lösung als Oxydationsmittel verwendet werden. Da die Einwirkung auf metallisches Rhenium aber auch hierbei recht merklich ist und die Auflösung der Oxyde nicht schneller erfolgt, bietet die Verwendung von Cersulfat keine Vorteile.

Kaliumbromat und Natriumarsenat mit und ohne Katalysator — welcher, ist nicht angegeben — oxydieren die Oxyde nicht zu Re_2O_7.

Die volumetrische Bestimmung von Kaliumperrhenat mit Silbernitrat hat J. C. F. Druce[1]) versucht. Er arbeitete unter den verschiedensten Bedingungen. Die „besten" Ergebnisse wurden mit Kaliumchromat als Indikator erhalten. Bei der Titration von je 10 *ccm* Perrhenatlösung mit 0,05 n- bis 0,02 n-$AgNO_3$-Lösung fand der Verfasser unter Zugrundelegung des von O. Hönigschmid und R. Sachtleben angegebenen Atomgewichts Re = 186,31 an $KReO_4$ 0,1469 *g* statt 0,1506 *g*, entsprechend Re 0,0946 *g* statt 0,0970 *g*. Das bedeutet einen Fehler von 3,7, bezw. 2,4 *mg*! Die Genauigkeit ist wirklich bescheiden, so daß diese Methode kein Interesse beanspruchen dürfte. Es sei nur noch erwähnt, daß einigermaßen reproduzierbare, wenn schon nicht bessere Ergebnisse auch ohne Indikator erhalten wurden.

Bestimmungen mit Fluoresceinnatrium als Adsorptionsindikator und nach der Volhardschen Methode in saurer Lösung erwiesen sich als unbrauchbar. PO_4''', AsO_4''', WO_4'', MoO_4'' stören bei der Titration, während Alkali die Ergebnisse nicht beeinflußt.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Rheniums. Hatten die bisher geschilderten Verfahren der Rheniumbestimmung maßanalytischen Charakter, so werden im folgenden einige gewichtsanalytische Verfahren, die auf der Bestimmung des Rheniums als Dioxyd beruhen, besprochen. Nach diesem Prinzip arbeiteten H. V. A. Briscoe, P. L. Robinson und E. M. Stoddart[2]) und Ida und W. Noddack[3]); W. Geilmann und L. C. Hurd[4]) haben dieses Verfahren nochmals studiert. Da die Titration des Dioxyds nach der oben angegebenen Methode (S. 367) eine bequeme, schnelle und genaue Bestimmung des Rheniums ermöglicht, sollte geprüft werden, ob die Abscheidung des Dioxyds aus seinen Lösungen streng quantitativ erfolgt, oder ob seine leichte Oxydierbarkeit durch Luftsauerstoff Anlaß zu Fehlern gibt.

Bei den Untersuchungen stellte es sich heraus, daß dieses ausgesprochen der Fall ist, besonders in alkalischer Prüfung, wobei zugleich eine störende Peptisation des Rheniumdioxyds erfolgte, so daß dieses

[1]) Chem. News **145**, 186 (1932). — [2]) Journ. of Chem. Soc. (London) 1931, S. 666. — [3]) Ztschrft. f. angew. Chem. **44**, 215 (1931). — [4]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **214**, 260 (1933).

z. T. kolloidal durchs Filter lief. Man müßte schon unter Luftabschluß arbeiten, um Oxydation zu vermeiden.

Bei verschiedenen Fällungsmethoden (Hydrolyse von $K_2[ReCl_6]$ in neutralen und alkalischen Lösungen) wurden Verluste bis zu einigen Milligrammen beobachtet. Diese sind durch Oxydation des Rheniums zu löslichem Perrhenat, bezw. Perrheniumsäure bedingt, was sich beim Auswaschen besonders bemerkbar macht. Die Filtrate von Rheniumdioxyd lieferten nach Einstellung der richtigen Acidität und Einleiten von Schwefelwasserstoff eine Schwarzfärbung, bezw. Ausfällung von Re_2S_7. Aus Lösungen von $K_2[ReCl_6]$ erhält man unter denselben Bedingungen keine Fällung. Der Niederschlag enthält stets mehr Sauerstoff, als der Formel ReO_2 entspricht. Es ergaben sich Werte bis zu $ReO_{2,3}$, von zufälligen Schwankungen abgesehen.

Beim Trocknen des Rheniumdioxydniederschlages in sauerstoffhaltiger Atmosphäre erfolgt eine weitere Oxydation, die nur im Hochvakuum oder in einer Stickstoffatmosphäre unterbleibt. Ein Dihydrat definierter Zusammensetzung konnte dabei nicht erhalten werden.

Das gefällte Rheniumdioxyd hat ferner die Eigenschaft, stets Alkalien zu adsorbieren, vielleicht gar zu Rhenit zu binden; es wurden auch Chloride nachgewiesen. Diese Verunreinigungen ließen sich durch sorgfältiges Auswaschen nicht oder nur teilweise entfernen. Die Hydrate des Rheniumdioxyds verhalten sich offenbar analog wie die des Mangandioxyds.

Das Dioxyd ist also sowohl als Abscheidungs-, wie auch als Bestimmungsform für Rhenium ungeeignet. Seine adsorptiven Eigenschaften lassen auch eine analytische Weiterverarbeitung des Filtrates nicht zu. Man müßte dann wohl mehrfach umfällen, wobei wiederum durch Oxydation entsprechend mehr Rhenium in Lösung gehen würde.

Von den maßanalytischen Bestimmungsverfahren des Dioxyds ist weder ein oxydimetrisches noch ein acidimetrisches anwendbar. Jenes nicht wegen der unzuverlässigen Zusammensetzung des Rheniumdioxydhydrates, dieses — nach vorhergehender vollständiger Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd zu Perrheniumsäure — wegen dessen Alkaligehalt nicht.

Ist eine genaue Bestimmung des Rheniums über das Dioxyd schon unmöglich, wenn es in vierwertiger Form vorhanden ist, so dürften Verfahren, die erst eine Reduktion notwendig machen, z. B. wenn Perrhenate vorliegen, wegen der dabei etwa neu hinzutretenden Fehler zu ganz falschen Werten führen.

Nach H. V. A. Briscoe, P. L. Robinson und E. M. Stoddart[1]) wird die schwach saure Perrhenatlösung durch Zink reduziert und gleichzeitig neutralisiert, so daß $ReO_2 . H_2O$ quantitativ ausfällt. Nach dem Trocknen über P_2O_5 bis zur Gewichtskonstanz soll $ReO_2 . 2\,H_2O$ und nach anschließendem Trocknen bei 250° über P_2O_5 ReO_2 ausgewogen werden können. Abgesehen davon, daß eine genau definierte Verbindung

[1]) Journ. of Chem. Soc. (London) 1931, S. 666.

$ReO_2 . 2 H_2O$ nicht besteht und eine Gewinnung der völlig wasserfreien Verbindung nicht ganz leicht ist, ergab eine Nachprüfung der Methode durch W. Geilmann und L. C. Hurd bei peinlichster Innehaltung der angegebenen Arbeitsvorschriften die vollkommene Unbrauchbarkeit des Verfahrens.

Zunächst einmal bleibt je nach der Acidität des Filtrates mehr oder weniger Rhenium als Perrhenat gelöst. Dafür ist dem Niederschlag stets Zink, bezw. basisches Zinksalz beigemischt. Nur bei günstigem Fehlerausgleich können so unter Umständen einigermaßen richtige Werte erhalten werden. Bei dem Versuch, die Menge des feuchten Niederschlages sofort maßanalytisch mit Permanganat wie oben angegeben zu bestimmen, wurden zwar Werte erhalten, die selten um mehr als 0,5—1 *mg* vom Sollwert abwichen, aber, abgesehen vom Rheniumgehalt des Filtrates, enthält der Niederschlag nach W. Geilmann und L. C. Hurd stets metallisches Zink und auch niedere Oxyde, bezw. metallisches Rhenium, die Ferrisulfat viel stärker reduzieren und so einen höheren Gehalt an Rhenium vortäuschen. Die scheinbar richtigen Werte entstehen also durch Fehlerkompensation.

Ähnlich sind die Fehler eines von Ida und W. Noddack[1]) früher vorgeschlagenen Verfahrens, das ebenfalls nachgeprüft worden ist. Danach wird das Rheniumperrhenat mit Kaliumjodid in stark salzsaurer Lösung reduziert, das überschüssige Jod durch Natriumsulfit entfernt und das Rhenium mit Ätznatron als $ReO_2 . H_2O$ gefällt. Nach gründlichem Auswaschen erfolgt entweder die Reduktion des Oxydes mit Wasserstoff zum Metall, das ausgewogen wird, oder der Niederschlag wird in Natronlauge mit Wasserstoffsuperoxyd zum Perrhenat oxydiert, das dann nach W. Geilmann und A. Voigt[2]) als Nitronperrhenat ausgewogen wird. W. Geilmann und L. C. Hurd (s. o.) haben in zahlreichen Versuchen mit Kaliumperrhenatmengen zwischen 50 und 150 *mg*, stets um 10—20 *mg* zu niedrige Rheniummengen gefunden.

Die Ursache der Differenz beruht, außer auf den Rheniumverlusten, die, wie oben gezeigt, durch unvollständige Fällung und durch das Auswaschen eintreten, auch noch darauf, daß die Reduktion nur in stark salzsaurer Lösung bei längerem Erhitzen erfolgt. Obwohl $H_2[ReCl_6]$ selbst mit Salzsäure nicht flüchtig ist, können doch durch die Einwirkung der Salzsäure auf noch nicht reduzierte Perrheniumsäure flüchtige Chloride auftreten. Bei der Reduktion des Dioxyds zum Metall werden, wenn die mitgerissenen Alkalimengen nicht vollständig berücksichtigt werden, durch Fehlerkompensation mitunter brauchbare Werte erhalten.

Nach dieser kritischen Experimentalstudie aus dem Hannoverschen Laboratorium ist vor der Anwendung einer der Dioxydmethoden zur Bestimmung des Rheniums nur zu warnen.

Eine Methode zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Rheniums wurde von J. H. Müller und W. A. Lalande jun.[3]) ausgearbeitet.

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **44**, 215 (1931). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **193**, 311 (1930); vergl. diese Ztschrft. **90**, 227 (1932). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **55**, 2376 (1933).

Während bisher eine quantitative Fällung des Rheniums als Sulfid nur in saurer Lösung möglich erschien[1]), hatte es sich gezeigt, daß das Rhenium auch aus ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt werden kann, wodurch eine Trennung von Rhenium und Molybdän möglich wurde.

Käufliches 99,5%iges Rhenium wurde gelöst, durch mehrmaliges Fällen als Sulfid in saurer Lösung gereinigt und dieses im Wasserstoffstrom bei 1000° wieder zu Metall reduziert. Reines Molybdänoxyd wurde durch Sublimation im Luftstrom erhalten. Aus diesen Präparaten wurden Probelösungen bereitet.

Die Fällungen mit Schwefelwasserstoff wurden vergleichsweise einerseits in saurer, anderseits in alkalischer Lösung unter Druck ausgeführt. Die Niederschläge wurden in 15 *ccm*-König-Tiegeln gesammelt. Die aus saurer Lösung erhaltenen wurden mit verdünnter, an H_2S gesättigter Salzsäure gewaschen, während als Waschwasser für die Niederschläge aus ammoniakalischer Lösung verdünnte, ammoniumchloridhaltige Ammoniumsulfidlösung diente. Die Reduktion wurde in einem durchsichtigen Wägegefäß aus Quarz ausgeführt, das, nur wenig höher als der Tiegel, mit einem Ein- und Ableitungsrohr für Wasserstoff versehen war. Die Reduktion wurde über einem Meker-Brenner eingeleitet und vor dem Gebläse vollendet. Die Fällung des Rheniums mit H_2S aus ammoniakalischer Lösung erfolgt außerordentlich langsam. Sie bedarf zur Durchführung 2—3 Tage (!), während Fällungen in saurer Lösung bei ausreichender Wasserstoff-Ionen-Konzentration (9—2 n-Salzsäure) sofort oder nach einigen Minuten eintreten. Es wurden Lösungen von gleichem Rheniumgehalt in 4,5 n-Salzsäure und in 8,5%iger ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die Fällung war in saurer Lösung stets quantitativ. Ihr Filtrat war farblos, gleichgültig welche Waschflüssigkeit benutzt wurde. Die violette Farbe, die bei der Fällung des Sulfides in ammoniakalischer Lösung erscheint, verschwindet allmählich und macht einem charakteristischen gelbbronzenen Farbton Platz, den auch das Filtrat zeigt. Dieses enthält immer einige Zehntel Milligramm Rhenium. Wird der Niederschlag mit Wasser, Schwefelwasserstoffwasser oder verdünntem Ammoniumsulfid gewaschen, so zeigt das Filtrat eine violette Färbung, die wohl kolloidem Sulfid zuzuschreiben ist.

Beim Ansäuern von 100 *ccm* der Waschflüssigkeit mit Salzsäure und Fällung mit Schwefelwasserstoff erscheint ein schwarzer Niederschlag, der sich schnell absetzt und nach der Reduktion ein Gewicht von 1,2 *mg* besitzt. Wird der Rheniumsulfidniederschlag mit einer Lösung von Ammoniumsulfid-Ammoniumchlorid gewaschen, so tritt die violette Farbe nicht auf.

Wird die Rheniumsulfidfällung in natrium- oder kaliumhydroxydhaltiger Lösung ausgeführt, so färbt sich die Lösung tiefbraun. Nach einigen Stunden erscheint ein geringfügiger Niederschlag, der praktisch unfiltrierbar ist.

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **90**, 218, 227 (1932).

Zur Trennung des Rheniums vom Molybdän wurde folgende Molybdänlösung verwendet. Eine abgewogene Menge des im Luftstrom sublimierten Molybdäntrioxyds wurde in möglichst wenig Ammoniak gelöst; die Lösung wurde mit Wasser verdünnt. Ammoniakalische Lösungen, die Rhenium und Molybdän in verschiedenen Verhältnissen enthielten, wurden 48—72 Stunden bei Zimmertemperatur mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das ausgefallene Rheniumsulfid wurde abfiltriert und gewaschen. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert, der Niederschlag zunächst mit verdünnter Salzsäure, die mit Schwefelwasserstoff gesättigt war, und dann mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen. Das Molybdänsulfid wurde getrocknet, bei 450—550° im Wasserstoffstrom geglüht und als MoS_2 gewogen. Nach den vom Verfasser mitgeteilten Versuchszahlen läßt sich eine einigermaßen befriedigende Trennung vom Molybdän nach diesem Verfahren durchführen. Die maximalen Fehler betragen für 0,15—0,005 *g* Rhenium etwa $\pm$ 0,7 *mg*; für 0,5—0,001 *g* Molybdän etwa $\pm$ 0,5 *mg*. In Anwesenheit von viel Molybdän genügt eine einzige Fällung von Rheniumsulfid nicht. In diesem Falle löst man die Niederschläge oder die durch Reduktion gewonnenen Metalle wieder auf und fällt das Rhenium nochmals. Erst die zweite oder dritte Fällung ergibt den richtigen Rheniumwert.

Das Auswaschen des Rheniumsulfidniederschlages machte unter den geschilderten Bedingungen erhebliche Schwierigkeiten, die nur bei großen oder kleinen Mengen wenig in Erscheinung traten. Um bei anwesendem Molybdän das Auskrystallisieren von Thiomolybdat mit dem Rheniumsulfid zu verhindern, dürfen in einem Volumen von 50 *ccm* nur 0,05 *g* Molybdän anwesend sein. In den Fällen, in denen das Volumen durch Verdünnen zu groß geworden ist, muß die Lösung so lange erwärmt werden, bis das Thiomolybdat sich wieder aufgelöst hat.

Das besprochene Verfahren ist wegen des großen Zeitaufwandes, den es erfordert, und auch hinsichtlich seiner mäßigen Genauigkeit in keiner Weise zu empfehlen. Bestimmungen von Rhenium mit Nitron und von Molybdän mit o-Oxychinolin nebeneinander[1]), sowie auch die bisweilen ratsame Trennung dieser beiden Metalle durch Destillation der phosphorsäurehaltigen Lösung mit Salzsäure[2]) sind ganz wesentlich rascher und zuverlässiger durchzuführen. Selbst für die qualitative Analyse ist nichts gewonnen, da es viel einfacher ist, Molybdän und Rhenium zunächst in saurer Lösung gemeinsam zu fällen und sie auf Grund des verschiedenen Verhaltens ihrer Sulfide zu Ammoniumpolysulfid zu trennen. E. Einecke und J. Harms.

Uran. Es ist bekannt, daß man das Alter von Mineralien, die radioaktive Elemente enthalten, aus den Verhältnissen der Zerfallskomponenten zueinander und zu ihrer Ursubstanz berechnen, das Alter der sie führenden Gesteine daraus ableiten und somit Vorstellungen von der Größe bestimmter geologischer Zeiträume gewinnen kann. Genaue quantitative Analysen der Mineralien bilden hierfür die Voraussetzung.

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **90**, 232 (1932). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **90**, 230 (1932).

Im Hinblick auf solche Aufgaben hat sich W. R. Bennett[1]) mit der volumetrischen Bestimmung von Uran in stark eisenhaltigen Erzen beschäftigt, was um so notwendiger schien, als für den Urangehalt des schwedischen Kolms von einigen Autoren sehr unterschiedliche und schwankende Werte mitgeteilt worden waren. Wegen der besonderen Wichtigkeit dieser Untersuchungen für mineralogische und geologische Studien und überhaupt für Erzanalysen wollen wir sie eingehend würdigen.

R. C. Wells und R. E. Stevens[2]) stellten mit Hilfe von gravimetrischen Methoden in einer Probe, die sie von W. R. Bennett erhielten, 0,440, 0,412, 0,442 und 0,425% Uran fest. Das Verhältnis Pb:U wurde zu 0,061 bestimmt. Traxler und Rosenbloom fanden unter S. C. Linds Anleitung nach der Emanationsmethode 0,11% Uran, H. Schlundt nach zwei verschiedenen Methoden 0,247 und 0,313% Uran, und Moore und W. R. Bennett endlich geben einen Gehalt von 0,287% Uran an.

Um einen Begriff von der Genauigkeit der auf analytische Befunde gestützten geologischen Zeitbestimmungen zu bekommen, haben wir das Alter des Kambriums aus einem mittleren Gehalt an Blei von 0,026% und dem an Uran mit den Werten 0,412—0,425 und 0,440% nach der von O. Hahn[3]) angegebenen Näherungsformel, $t = \frac{Pb}{U} \cdot 8300$ Millionen Jahre, berechnet und die Zeiten 490, 508, und 524×10^6 erhalten. Auf die Anwendung der genaueren empirischen Gleichung

$$t = \frac{Pb}{U + 0{,}58\,Pb} \cdot 8300 \text{ Millionen Jahre}$$

von Holmes konnte verzichtet werden, da das Zusatzglied 0,58 Pb etwa von der Größe des mittleren Fehlers ist, mit dem die Urananalysen von Wells und Stevens behaftet sind, ebenso auf die exakte Ableitung

$$\frac{Pb}{U} = 0{,}87 \frac{N_0 (1 - e^{-\lambda t})}{N_0 e^{-\lambda t}}$$

(N_0 = ursprüngliche Anzahl Uranatome, λ = Zerfallskonstante, t = Zeit), da es uns nur auf eine Orientierung ankam. Es entsprechen nun 0,01% U rund $10 \cdot 10^6$ Jahre. Die Altersbestimmung nach den Analysen der genannten Autoren ist also wenigstens um $\pm 2\%$ falsch. Sind die Bestimmungen des Bleis ebenso fehlerhaft wie die des Urans, so dürfte sogar mit dem doppelten Fehlerbetrag zu rechnen sein. — Nach welcher Formel Wells und Stevens gerechnet haben, ist uns nicht bekannt; der von ihnen gefundene Mittelwert ($460 \cdot 10^6$) ist jedenfalls kleiner als der unsere ($507 \cdot 10^6$). Man ersieht aus dieser Abschätzung, daß ein wesentlich besseres Analysenverfahren herangezogen werden muß, will man nicht Fehler von rund $10—20 \cdot 10^6$ Jahren in Kauf nehmen, die unter der Voraussetzung einer geeigneten Problemstellung selbst bei geologischen Zeiträumen bedenklich sein könnten. Größere Uran- und

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **56**, 277 (1934). — [2]) Journ. Washington Acad. Sciences **21**, 409 (1931). — [3]) Was lehrt uns die Radioaktivität über die Geschichte der Erde? S. 45 (1926).

Bleigehalte der Mineralien würden mit denselben Analysendifferenzen natürlich genauere Altersbestimmungen zulassen.

Nach W. R. Bennett wurde der fein zermahlene Kolm in einem elektrischen Muffelofen bei heller Rotglut verascht. Aus 12 Bestimmungen des Verhältnisses Asche:Kolm wurden im Mittel 30,88% (Max.: 31,10%, Min.: 30,63%) gefunden. Die Asche bestand hauptsächlich aus Silicium- und Eisenoxyden; weiter waren kleine Mengen von einigen anderen Elementen vorhanden, von denen in diesem Fall aber nur Molybdän, Vanadin, Titan, Spuren von Tellur und die seltenen Erden interessieren, da die anderen bei der volumetrischen Bestimmung des Urans nicht stören. In Anwesenheit der aufgeführten Elemente läßt sich Uran leicht nach der Methode von G. E. F. Lundell und H. B. Knowles[1]) bestimmen.

Die Kolmlösung mußte also zunächst einmal von großen Mengen Eisen und Aluminium sowie von kleinen Mengen Titan, Molybdän und Vanadin befreit werden. Zu diesem Zweck wurden Lösungen bekannten Gehalts an Uran, Eisen, Aluminium und Titan etwa im Verhältnis der Kolmlösung hergestellt und einigen Verfahren unterworfen, die den Zweck hatten, das Uran zunächst von seinen Begleitern zu trennen und dann zu bestimmen.

Die erste Methode, die Natriumcarbonat-Wasserstoffsuperoxydtrennung[2]) des Eisens und Aluminiums vom Uran, ergab bei Anwesenheit von 0,03802 *g* U, 0,3 *g* Al, 0,4 *g* Fe und 6 *mg* Ti einen Urangehalt von 0,0357—0,0480 *g* U. Einerseits erwies sich die Uranlösung als nicht frei von Eisen, andererseits war aber auch der Eisen-Aluminiumniederschlag trotz dreimaligen Umfällens noch uranhaltig.

Die zweite Methode bestand darin, die stark salzsaure Versuchslösung der Metallchloride vom Eisen durch Ausschütteln mit an Chlorwasserstoff gesättigtem Äther zu befreien. Nach dreimaligem Ausschütteln ließ sich das Eisen aber noch immer in der wäßrigen Schicht nachweisen. Bei den Versuchen machte sich außerdem noch eine technische Störung bemerkbar. Durch den Ätherzusatz krystallisierte $AlCl_3 . 6 H_2O$ aus der Lösung aus, wodurch sich der Hahn des Scheidetrichters zusetzte.

Die dritte Methode endlich beruhte auf der Beobachtung, daß sich bei der Elektrolyse einer Sulfatlösung mittels einer Quecksilberkathode[3]) die Metalle Eisen, Molybdän, Chrom, Zink, Nickel und Kupfer abscheiden, während Uran, Aluminium, Vanadin und Titan in Lösung bleiben. Für die Versuche wurde eine etwa 20 *cm* hohe cylindrische Zelle verwendet, die einen Durchmesser von 3,8 *cm* hatte. Die Lösung konnte mittels eines Schliffhahns nach erfolgter Elektrolyse abgelassen werden. Das Quecksilber wurde von Versuch zu Versuch erneuert. Die Untersuchungslösung enthielt zunächst 500 *mg* Eisen je 100 *ccm*. Die Versuche ergaben, daß bei einem Gehalt von 2—3% freier Schwefelsäure, einer Spannung von 8 Volt und einer Stromstärke von 2—3 Ampère

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **47**, 2637 (1925); vergl. diese Ztschrft. **68**, 306 (1926). — [2]) Moore und Kithil, U. S. Bureau of Mines Bull. 70 (1916). — [3]) E. F. Smith, Elektro-analysis 5. Aufl., S. 267.

(~ 0.3—0.5 Amp. *qcm*) nach $2^1/_2$ Stunden die Lösung eisenfrei war. Nach Feststellung dieser Bedingungen wurde eine Eisensulfatlösung, die etwas Uranylsulfat enthielt, 3 Stunden der Elektrolyse unterworfen. Am Ende dieser Zeit wurde der Elektrolyt abgezogen, die Zelle sorgfältig mit 50 *ccm* Wasser ausgewaschen, die Lösung schließlich auf 50 *ccm* eingedampft und mit soviel Schwefelsäure versetzt, daß sie etwa 5 Vol.-% davon enthielt, und schließlich der Reduktion und Permanganattitration nach G. E. F. Lundell und H. B. Knowles[1]) unterworfen. Die Kaliumpermanganatlösungen wurden mit Hilfe von Natriumoxalatlösungen des Bureau of Standards jeweils am selben Tage eingestellt und waren 0,03 n.

Zur besseren Erkennung des Endpunktes wurden 3—4 Tropfen einer 0.05 m-Lösung des Bariumsalzes der Diphenylaminsulfosäure zugesetzt. Der Farbwechsel ist dann so scharf, daß die übliche Endpunktskorrektur überflüssig ist. In einer Lösung, die 0.0824 *g* Uran neben 0,5 *g* Eisen enthalten hatte, wurden 0.0824, 0.0818, 0.0822, 0.0823 und 0.0825 *g* Uran gefunden. Abgesehen von dem einen Wert ist die quantitative Trennung also möglich und befriedigend.

Der nächste Schritt bestand darin, eine Methode ausfindig zu machen, die eine Uranbestimmung in Gegenwart von Aluminium, Vanadin und Titan gestattet, da diese Elemente ebenso wie Uran bei der Elektrolyse in Lösung bleiben. Nach W. F. Hillebrand und G. E. F. Lundell[2]) sollte sich TitanIII durch Luft zu TitanIV oxydieren. Die quantitative Untersuchung ergab jedoch, daß sich bei einer Säurekonzentration, bei der UranIV beständig ist, TitanIII nicht vollständig durch Luft zu TitanIV oxydieren läßt.

Hillebrand und Lundell[3]) hatten nun auch mitgeteilt, daß sich Titan und Vanadin mittels Kupferrons von UranVI trennen lassen. Nach der elektrolytischen Abscheidung des Eisens wurde die Lösung die bekannte Mengen Uran, Titan und Aluminium enthielt, auf 150 *ccm* gebracht, mit Schwefelsäure (bis zu 10 Vol.-%) und Kaliumpermanganat bis zu schwacher Rosafärbung versetzt, um das Uran sicher zu UranVI zu oxydieren, und dann wurde bei 6° tropfenweise Kupferronreagens zugegeben, bis keine weitere Ausfällung mehr stattfand. Der Niederschlag wurde mit 10%iger Schwefelsäurelösung, die etwa 0.5% Kupferron enthielt, gewaschen. Das Filtrat wurde auf 25 *ccm* eingedampft, die organische Substanz mit 10 *ccm* konz. Salpetersäure oxydiert und das Eindampfen so lange fortgesetzt, bis Schwefelsäuredämpfe erschienen. Nun wurde im Luftbad vorsichtig weiter eingedampft, wobei schließlich dauernd gerührt werden mußte, um Stoßen zu vermeiden.

Die abgekühlte Salzmasse wurde mit Wasser auf 100 *ccm* aufgefüllt, bis auf etwa 60° erwärmt und zur Oxydation der letzten Spuren organischer Substanz bis zur dauernden Rosafärbung mit Kaliumpermanganat versetzt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde im Jones-Reduktor reduziert und nach dem Durchleiten von Luft (um etwaiges

[1]) a. a. O. — [2]) Applied Inorganic Analysis, S. 459 (1929). — [3]) a. a. O. S. 109.

U III zu U IV zu oxydieren) das Uran titriert. Bei einem Gehalt von 0,0860 *g* Uran neben 0,5 *g* Eisen, 0,3 *g* Aluminium und 3,6 *mg* Titan wurden 0,862, 0,862, 0,861, 0,861, 0,861 *g* Uran gefunden.

Nach diesen Vorarbeiten wurde eine Uranbestimmung im Kolm ausgeführt. 3,5 *g* völlig trockener Kolmasche wurden in einer Platinschale mit 10 *ccm* konz. Schwefelsäure und 15 *ccm* wäßriger Fluorwasserstoffsäure tropfenweise versetzt. Die entstehende zähe Masse wurde $^1/_2$ Stunde auf dem Dampfbad und darauf 2 Stunden im Luftbad so hoch erhitzt, daß eine leichte SO_3-Entwicklung stattfand. Dann wurden 100 *ccm* Wasser zugegeben; die Mischung wurde $^1/_2$ Stunde auf 60° erwärmt. Der geringe Rückstand wurde mit Kaliumbisulfat geschmolzen, die wäßrige Lösung der Schmelze mit der Hauptlösung vereinigt.

Da in der Lösung Elemente der Schwefelwasserstoffgruppe mit Ausnahme kleiner Mengen Molybdän und einer Spur Tellur fehlten, wurden sofort die Elemente der Ammoniumhydroxydgruppe gefällt. Molybdän blieb dabei als Ammoniummolybdat in Lösung.

Nach dem Verdünnen der Lösung des Aufschlusses auf 500 *ccm* mit destilliertem Wasser wurde bis fast zum Kochen erhitzt und Ammoniumhydroxyd im Überschuß zugegeben. Man erwärmte noch weitere 10 Minuten, ließ den Niederschlag absitzen und saugte ab. Das Filtrat wurde schwach schwefelsauer gemacht, auf 100 *ccm* eingedampft und nochmals mit Ammoniumhydroxyd gefällt. Die Lösung wurde so lange gekocht, bis sie nur noch schwach nach Ammoniak roch. Der erhaltene Niederschlag wurde mit dem ersten Niederschlag vereinigt und in 18 *ccm* einer 6 n-Schwefelsäure gelöst. Darauf wurde auf 50 *ccm* aufgefüllt und filtriert. Das Filtrat wurde wie oben angegeben elektrolysiert, wobei Molybdän und Eisen entfernt wurden. Titan und Vanadin wurden durch Kupferron gefällt und die verbleibende Lösung nach Reduktion nach Lundell und Knowles mit Kaliumpermanganat titriert. Die folgende Tabelle zeigt die gute Übereinstimmung von fünf Analysen und einen wesentlich kleineren Fehler als bei den Analysen von Wells und Stevens.

Bestimmung des Urans im Kolm.

Nr.	Kolm-Asche *g*	Berechnete Kolmmenge *g*	Gefundenes Uran *g*	Uran in der Kolmasche %	Urangehalt des Kolm %
1	3,5184	11,3943	0,0527	1,496	0,462
2	3,4980	11,3277	0,0525	1,500	0,463
3	3,5378	11,4569	0,0532	1,504	0,464
4	3,4884	11,2965	0,0520	1,492	0,460
5	3,5124	11,3740	0,0528	1,502	0,464
			Mittel	1,499 %	0,462 %

Die Berechnung des kambrischen Alters würde hiernach auf rund 1 Million Jahre genau möglich sein, der Fehler ist also auf etwa den zehnten Teil herabgedrückt.

Der auf dem angegebenen Wege ermittelte Urangehalt des Kolms ist etwas höher als die oben angeführten Werte von R. C. Wells und R. E. Stevens[1]. Diese fanden im Mittel 0.432%. Der nunmehr aufgefundene Wert von 0.462% vergrößert die Unterschiede zwischen der chemischen und radioaktiven Analyse (siehe oben).

Zur Kontrolle der ausgearbeiteten Methode wurde nun von W. R. Bennett noch eine Uranbestimmung eines kanadischen Uranits durchgeführt, der auch von Wells[2] analysiert worden war. Da das Mineral aber Elemente der Schwefelwasserstoffgruppe enthielt und außerdem seltene Erden, besonders Cer, dessen dreiwertige Form von Kaliumpermanganat oxydiert wird, waren zwei Abänderungen notwendig.

Die abgehandelte Methode nimmt folgenden Verlauf: 0,5 *g* des Minerals werden in einem Gefaß mit 10 *ccm* konz. Salpetersäure und 10 *ccm* konz. Schwefelsäure übergossen. Die Mischung wird auf der Heizplatte bis auf 3 *ccm* eingedampft, mit 100 *ccm* Wasser aufgenommen, auf 60° erwärmt und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Der Sulfidniederschlag wird filtriert, gewaschen und das Filtrat bis zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs gekocht. Aus der heißen Lösung werden die seltenen Erden mit heißer gesättigter Oxalsäurelösung gefällt, die tropfenweise so lange zugesetzt wird, bis sich kein Niederschlag mehr bildet. Der Oxalatniederschlag bleibt eine Nacht in der Wärme stehen und wird dann filtriert. Nach der Elektrolyse des Filtrates mit 2 Ampère, 8 Volt und einer Dauer von 2 Stunden wird die Lösung mit 10 *ccm* konz. Salpetersäure und 10 *ccm* konz. Schwefelsäure versetzt, um die Oxalsäure zu zerstören. Die Lösung wird dann weiter bis zum Auftreten von SO_3-Dämpfen eingeengt, mit Wasser auf 100 *ccm* verdünnt, auf 6° abgekühlt und mit Kaliumpermanganat bis zu schwacher Rotfärbung versetzt. Die Analyse wird dann wie oben beschrieben zu Ende geführt.

Aus vier Bestimmungen ergab sich der Urangehalt im kanadischen Uranit zu 53.60, 53.44, 53.52, 53.52%, im Mittel zu 53.47% Uran, in naher Übereinstimmung mit dem von Wells in derselben Probe gefundenen Wert von 53.52% Uran. E. Einecke und J. Harms.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

L. Fresenius. R. Strohecker.

Literatur. H. Holthöfer und A. Juckenack, Ergänzungsband (Stand Mitte Januar 1936) zum Kommentar über das Lebensmittelgesetz, 2. Auflage. Band 1. 140 Seiten. Carl Heymanns Verlag, Berlin 1936. Preis brosch. RM. 5.20.

Bei der weitgehenden Änderung des Lebensmittelgesetzes durch die Neufassung vom 17. Januar 1936 ist das Erscheinen einer

[1]) Journ. Washington Acad. Sciences **21**, 409 (1931). — [2]) Americ. Mineralogist **15**, 470 (1930).

Ergänzung zu dem unentbehrlichen Kommentar von Holthöfer-Zuckenack sehr begrüßenswert. Die Ergänzung enthält nicht nur die Neufassung und eine Besprechung der sich daraus ergebenden veränderten Rechtslage, sondern sie geht auch auf alle sonst erschienenen neuen Verordnungen ein. Dabei sind für den in der Praxis stehenden Lebensmittelchemiker insbesondere Abschnitte, wie der über die rechtliche Bedeutung der Verordnungen des Reichsnährstandes, über die Kennzeichnungsverordnung usw. von größtem Wert. Es ist bestimmt zu erwarten, daß jeder Lebensmittelchemiker dieses Ergänzungsheft mit aufrichtigem Dank für die große und mühevolle Arbeit der Herausgeber vielfach benutzen wird.

W. Weiß. Bestimmungstabelle zur Benutzung bei mikroskopischen Arbeiten. Teil I und II. 78 Seiten. Druck: Buchdruckerei Gittel, Dresden 1935. Preis RM. 3.—.

Dem an dieser Stelle bereits lobend erwähnten Heft zur Bestimmung der Stärkearten hat der Verfasser nunmehr eine weitere Tabelle folgen lassen, die als Hilfsmittel bei der mikroskopischen Untersuchung von Blättern, insbesondere auch von Heilkräutern gute Dienste leisten wird. Als Erkennungsmerkmale werden vor allem die Haarformen herangezogen. Es sind aber bei allen einzelnen Familien auch die in Betracht kommenden Färbereaktionen usw. übersichtlich zusammengestellt.

A. Tschirch und E. Stock, Die Harze. 3. Auflage, II. Band, 2. Hälfte. I. Teil. Die Harze und die Harzbehälter. 543 Seiten. Verlag von Gebrüder Borntraeger, Berlin 1935. Preis geb. RM. 58.—.

Den bereits besprochenen früheren Bänden[1]) dieses Werkes ist nun auch der erste Teil der zweiten Hälfte des Bandes II gefolgt, in dem die Besprechung der einzelnen Harze fortgesetzt wird. Der ganze Band ist den Resinosäureharzen, im wesentlichen also den Harzen der verschiedenen Coniferenarten gewidmet. Zum Schluß werden auch die bei der Verarbeitung entstehenden Produkte, wie Coniferenteere, Harzessenzen, Harzöle, die aus Colophonium erhaltenen Materialien und kurz auch die Asphalte behandelt. L. Fresenius.

Untersuchung von Fleischwaren. Zur Bestimmung von Nitrat in Fleischwaren empfiehlt F. Th. van Voorst[2]) folgende Vorschrift: 10 *g* Wurst werden zunächst mit 100 *ccm*, dann 4mal mit je 50 *ccm* siedendem Wasser ausgezogen. Die Auszüge werden auf 500 *ccm* gebracht. Danach wird filtriert. 25 *ccm* des Filtrates werden mit 10 *ccm* 0.5%iger Silbersulfatlösung und darauf mit 2 *ccm* 0.01 n-Ferrocyankaliumlösung versetzt und auf 50 *ccm* aufgefüllt. 10 *ccm* Filtrat, entsprechend 100 *mg* Wurst, werden eingedampft. Der Rückstand wird mit 1 *ccm* Phenolschwefelsäure (18 *g* Phenol in 100 *ccm* 96%iger Schwefelsäure) verrührt; nach 10 Minuten verdünnt man mit Wasser, versetzt mit Ammoniak im Überschuß und füllt auf 50 ccm auf. Man colorimetriert dann gegen eine bestimmte, in gleicher Weise behandelte Kaliumnitratmenge.

W. N. Babitschewa, L. W. Redina, F. M. Belousskaja, S. W.

[1]) Vergl. diese Ztschrft. **96**, 297 (1934); **101**, 154 (1935). — [2]) Chem. Weekbl. **32**, 295 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1104 (1935).

Bykowa und W. A. Ssidorow[1]) haben die Methoden zur Bestimmung der Verdorbenheit von Fleisch- und Fischpasten einer Nachprüfung unterzogen. Von physikalisch-chemischen Methoden kommen die p_H-Bestimmung und die Viscositätsbestimmung der wäßrigen Auszüge in Frage. Von chemischen Methoden wurden die Bestimmung des Ammonium-Ions, der Neßlerzahl, des freien Ammoniaks und die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in Betracht gezogen. Außerdem wurden bakteriologische und biochemische (Katalasebestimmung) Methoden angewendet. Gute Ergebnisse lieferte die bakteriologische Prüfung. Es wurde bei Zunahme des Alters auch eine Zunahme der Keimzahl, eine Abnahme der p_H-Zahl, eine Zunahme des Ammonium-Ions und eine Zunahme des Reduktionsvermögens beobachtet.

N. W. Schirokow und M. K. Milowidowa[2]) beschreiben eine Stärkebestimmung in Wurst: 20 *g* fein gehacktes Fleisch werden in einem 200 *ccm*-Kolben mit 80 *ccm* 10%iger Salzsäure übergossen. Die Mischung wird 1 Stunde im siedenden Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 15%iger Natronlauge bis zur schwach sauren Reaktion neutralisiert und dann auf die Marke aufgefüllt (Fettschicht über der Marke). In 10 *ccm* der filtrierten Lösung bestimmt man die Kupferreduktion gegen 10 *ccm* Kupfersulfatlösung und 10 *ccm* Seignettesalzlösung, indem man 3 Minuten bei geneigter Stellung des Kolbens kocht. Nach dem Abkühlen füllt man auf die Marke auf. 20 *ccm* der durchgeschüttelten, das Kupferoxydul in Suspension enthaltenden Lösung werden zur jodometrischen Cu_2O-Bestimmung verwendet. In gleicher Weise wird ein Leerversuch mit 10 *ccm* Wasser + 10 *ccm* Kupferlösung + 10 *ccm* Seignettesalzlösung angestellt. Die Stärkemenge der Wurst ergibt sich dann aus folgender Formel:

$$\frac{a \times 0{,}9 \times (b - 2) \times 100}{10 \times c} = \% \text{ Stärke.}$$

(a = Glucosemenge, aus dem Pufferwert berechnet; b—2 = Gesamtvolumen der Lösung, durch das Rückstandsvolumen korrigiert; c = Einwage.)

Zur Untersuchung kolloidchemischer Eigenschaften von Fleisch empfiehlt B. S. Putschkowski[3]) die Verwendung von Goldhydrosol: 10 *g* einer zerkleinerten, fettfreien Fleischprobe (spätestens 30 Minuten nach dem Schlachten entnommen) werden mit 100 *ccm* Wasser 3—4 Minuten geschüttelt und nach 15 Minuten filtriert. 0,1, 1, 2, 3, 4 und 5 *ccm* des Filtrates werden darauf mit 10 *ccm* Goldhydrosol versetzt. Nach dem Umschütteln und 3 Minuten langem Stehen gibt man 1 *ccm* 10%ige Natriumchloridlösung zu. Der Verfasser beobachtete, daß sich die auftretende Färbung in den Grenzen von 0,1—0,2 *ccm* des Auszuges ändert, mitunter auch bei 0,5—0,8 *ccm*. Offenbar spielen hierbei Alter und Fütterungsart des Tieres eine Rolle. R. Strohecker.

[1]) Problems Nutrit. (russ.) **2**, 63 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1257 (1934). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **70**, 251 (1935). — [3]) Ukrain. chem. Journ. **9**, 149 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 2147 (1935).

Untersuchung von Mehl. Mit dem Säuregradbegriff hat sich A. Schulerud[1]) befaßt. Bei der Säuregradbestimmung werden nach den verschiedenen Methoden erstens die mit Äther ausziehbaren Fettsäuren, die mit hochkonzentriertem Aceton fällbaren Proteine und die ungefällt bleibenden, in Wasser löslichen Fettsäuren erfaßt. Zur Prüfung gelangten wäßrige Alkohol- und Acetonauszüge in Abstufungen von 10 zu 10%. Bei Alkohol- und Acetonlösungen lag bei 60—70% ein Maximum des Säuregrades, bei 30% ein Minimum. Während die maximalen Werte bei beiden Lösungsmitteln sich gleichen, ist das Minimum bei Alkohol ausgeprägter als bei Aceton, da in Aceton das Protein leichter löslich ist. Zwischen Säuregrad und P_2O_5-Gehalt bestehen keine Beziehungen, dagegen bestehen solche zwischen gelöstem Protein und Säuregrad. Die Löslichkeit der Fettsäuren in Wasser und verdünntem Alkohol ist gering. Bei 40%igem Gehalt an Alkohol oder Aceton nimmt die Löslichkeit stark zu, bei 60% sind alle Fettsäuren gelöst. Aus den Versuchen zieht der Verfasser den Schluß, daß die Säuregradbestimmung zweckmäßig mit 67%igem Alkohol angestellt wird, da bei dieser Konzentration die Fettsäuren und Proteine löslich sind und die in Wasser lösliche Komponente sich bei weiterer geringer Verdünnung ein wenig ändert. Vor dem Phenolphthaleinumschlag tritt eine gelbgrüne Farbe auf, die auf einen Indikatorfarbstoff der Kleie zurückzuführen ist. Das Verhältnis der Säuregradwerte in 67 und 96%igem Alkohol kann zur Beurteilung des Mehlalters dienen.

A. Kling[2]) hat die Rolle, die die in den Mehlen enthaltenen Fette spielen, genau untersucht, und zwar hat er mit Hilfe des Chopin-Extensimeters den Luftdruck gemessen, der zur Zerstörung eines Teighäutchens notwendig ist. Es wurde gefunden, daß Extraktion des Mehles mittels Petroläthers in der Kälte den extensimetrischen Druck steigert. Diese Größe nimmt in den verschiedenen Mehlen mit dem Verhältnis Kleber: Fett zu. Versuche mit künstlich hergestellten Fettemulsionen ergaben, daß für die Beobachtungen des Verfassers die Reduktion der Spannung maßgebend ist, die zwischen der Fettsubstanz und der zum Kneten verwendeten Flüssigkeit besteht, wodurch die festen Mehlteilchen zu leichter Wasseraufnahme gebracht werden. Die Wasseraufnahme hat aber eine Zunahme des Teigdruckes im Gefolge.

Die Bleichung und Backfähigkeitsverbesserung der Mehle und die Methoden zu ihrem Nachweis behandelt eine Arbeit von H. Radeloff[3]). Als Bleichmittel der Mehle kommen folgende Stoffe in Frage: 1. Gologas oder Betachlor (Chlor + 0,5% Nitrosylchlorid) 12—20 *g* auf 1 *dz*; 2. Stickstofftrichlorid (Ageneverfahren) 0,02 *g* auf 1 *dz*; 3. Stickstoffdioxyd (Elektrobleichverfahren) 0,5—1 *g* auf 1 *dz*; 4. Novadelox (25% Benzoylsuperoxyd + 75% Dicalciumphosphat) 10 *g*

[1]) Ztschrft. f. d. ges. Getreide-, Mühlen- u. Bäckereiwesen **21**, 29, 68, 134 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 857 (1934). — [2]) Ztschrft. f. d. ges. Getreide-, Mühlen- u. Bäckereiwesen **21**, 106 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 1044 (1934). — [3]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **70**, 169 (1935).

auf 1 *dz*. Die Bleichung der Mehle beruht darauf, daß das in ihnen enthaltene Carotin zum farblosen Oxycarotin oxydiert wird, zum Teil führt das Chlor das Carotin in das gleichfalls farblose Dichlorcarotin über. Bei nicht zu schwacher Anwendung verbessert das Chlor infolge erniedrigter p_H-Zahl die Backfähigkeit. Deutsche Mühlen bleichen überwiegend mit Stickoxyden nach dem Elektrobleichverfahren; hierbei wird eine Backverbesserung nicht erzielt. Zu den eigentlichen Verfahren zur Verbesserung der Backfähigkeit zählen, abgesehen von den Backzusätzen in den Bäckereien, das Mischen verschiedener Mehle, der Zusatz von Veredlungssalzen und das in England eingeführte Hitzebehandlungsverfahren nach Kent-Jones. Die gesundheitlichen Bedenken, die gegen die Mehlbleichung und gegen den Zusatz von Veredlungssalzen erhoben werden, hält der Verfasser für nicht stichhaltig. Der Nachweis von Bleichung und Verbesserung kann nach folgendem Schema erbracht werden:

I. Bleichung:

a) Benzin, bezw. Ätherauszug goldgelb: frisches, ungebleichtes Mehl.

b) Benzin-, bezw. Ätherauszug hell: altes oder künstlich gebleichtes Mehl.

α) $AgNO_3$-Fällung und Kupferdrahtreaktion positiv: Chlor.

β) Grieß-Reaktion rosa: Elektrobleiche, bezw. nitrose Gase.

γ) Nach Rothenfußer verwaschene blaugrüne Flecken: Benzoylsuperoxyd (beachten, ob Persulfat zugegen ist).

II. Verbesserung:

a) KJ-H_2SO_4-Reaktion einheitlich gelblich: starke, frische Cl- oder NO_2-Bleichung oder Benzoylsuperoxyd.

b) KJ-H_2SO_4-Reaktion braunschwarze Punkte: Peroxyde.

α) KJ allein { schwarzbraune Punkte sofort erscheinend: Persulfate, / braune Punkte langsam erscheinend: Perborate.

β) Rothenfußerlösung { neutral: blaugraue Punkte: Persulfate, / sauer: blaugrüne Flecken verwaschen: Bromate wahrscheinlich.

γ) Fluorescein { blaue Punkte: Jodate, / rote Punkte: Bromate, / ockergelbe Punkte: Perborate (nur bei ausreichender Menge).

δ) Curcumin { braune Punkte: Perborate, / weiße Punkte: Bromate (nur bei ausreichender Menge).

A. Åkerman[1]) hebt die großen Schwierigkeiten hervor, die der einheitlichen Qualitätsbestimmung des Weizens entgegenstehen. Für einheitliche Untersuchungsmethoden können seiner Ansicht folgende Eigenschaften als Grundlage dienen: Reinheit, Maßgewicht, Wassergehalt, Eiweißgehalt, diastatischer Zustand und Backfähigkeit. Für die Reinheitsbestimmung empfiehlt der Verfasser Anlehnung an die

[1]) Brabender Mitteilungen **4**, 13 (1935).

einheitlichen Methoden der Samenkontrolle, die internationalen Charakter tragen. Auch der Bestimmung des Maßgewichtes könnten internationale Verfahren zugrunde gelegt werden. Für die Wassergehaltsbestimmung hat Åkerman eine Methode standardisiert, deren günstige Ergebnisse mitgeteilt werden. Der Wassergehalt wird durch einstündiges Trocknen bei 130° C ermittelt. Für die Bestimmung des Eiweißgehaltes kann die Kjeldahlmethode nach verschiedenen Modifikationen als Einheitsmethode empfohlen werden. Die Bestimmung des diastatischen Zustandes ist notwendig, um Auswuchsschädigungen festzustellen. Spezielle Methoden, die als Einheitsmethoden dienen könnten, sind von G. Molin[1]) ausgearbeitet worden. Die Aufgabe, für die bisher genannten Eigenschaften des Mehles Einheitsmethoden auszuarbeiten, ist verhältnismäßig leicht zu lösen, schwieriger die Angabe einer Einheitsmethode für die Backfähigkeit. An erster Stelle empfiehlt Åkerman einen Apparat, der es gestattet, den Kleber des Weizens genügend zu charakterisieren. Es handelt sich hier um den von C. W. Brabender[2]) konstruierten Farinographen, der gestattet, sowohl die Klebereigenschaften allein, als auch den enzymatischen Einfluß für sich oder mit den Klebereigenschaften zu studieren. Der Apparat erlaubt schon die Anwendung von nur 50 *g* Mehl. Bei ganz kleinen Proben hält der Verfasser die Schrotgärmethode von P. Pelshenke[3]) und die Kleberquellmethode von E. Berliner und J. Koopmann[4]) für anwendbar.

E. Berliner[5]) hält den Backversuch zur Feststellung der natürlichen Qualitätseigenschaften von Weizen nicht mehr für unentbehrlich. Die Schrotkleberquellprüfung besitzt in der Ermittlung der Kleberquellzahl, der Zuckerbildung und der Klebermenge Methoden, die die Kleberqualität ausreichend festlegen.

Mit der Bestimmung der Viscosität von Mehl-Wassersuspensionen hat sich W. Reiman[6]) befaßt. Es wurden Viscositätskurven auf folgendem Wege ermittelt: In 100 *ccm* Wasser wurde die 2 *g* Protein entsprechende Mehlmenge verteilt. Die Viscosität wurde mit dem Mac Michael-Viscosimeter bestimmt. Dazu wurden Viscositätskurven für Mehlsuspensionen aufgestellt, denen 1, 3, 5 und 7 *ccm* Milchsäure zugesetzt worden waren. Die Gestalt der Kurve läßt auf Type und Ausmahlungsgrad schließen. Nicht reproduzierbare Werte sind nicht durch veränderte Milchsäure bedingt.

R. Strohecker, R. Vaubel und K. Breitwieser[7]) haben den Gehalt der einzelnen Getreidearten, der Mehle und der Stärke an Kieselsäure stufenphotometrisch festgestellt. Die Methode der Kieselsäurebestimmung ist in dieser Zeitschrift[8]) eingehend für Wasser

---

[1]) Cereal Chemistry **11**, Nr. 2 (1934); vergl. diese Ztschrft. **103**, 228 (1935). — [2]) Vergl. diese Ztschrft. **101**, 124 (1935). — [3]) Arch. f. Pflanzenbau **5**, 108 (1930); vergl. diese Ztschrft. **88**, 152 (1932). — [4]) Ztschrft. f. d. ges. Mühlenwesen **6**, 33 (1929); vergl. diese Ztschrft. **80**, 393 (1930). — [5]) Mühlenlaboratorium **5**, 65 (1935). — [6]) Cereal Chemistry **11**, 299 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 860 (1934). — [7]) Ztschrft. f. d. ges. Getreide-, Mühlen- u. Bäckereiwesen **22**, 131 (1935). — [8]) Diese Ztschrft. **103**, 1 (1935).

beschrieben. Speziell für Mehle und dergl. wurde folgender Gang eingehalten: 0,1 *g* (bei bespelzten Körnern), bezw. 1,0 *g* (bei unbespelzten Körnern) wurden in einer Platinschale verascht; die Asche wurde mit 0,5 *g* Kalium-Natriumcarbonat (1:1) geschmolzen. Nach dem Aufnehmen in Wasser (doppelt destilliert) wird mit 1 *ccm* Schwefelsäure von 50 Vol.-% angesäuert und mit 1 *g* $CaCO_3$, 0,25 *g* Na_2CO_3, 3 *ccm* Na_2HPO_4-Lösung (18,6 *g* $Na_2HPO_4 . H_2O$ in 200 *ccm* Wasser und 3 *ccm* $CaCl_2$-Lösung (20 *g* $CaCl_2 . 6H_2O$ in 100 *ccm* Wasser) gefällt. Man filtriert durch ein gehärtetes Filter (wenn nötig), ergänzt zu 50 *ccm* und mißt die nach Zusatz von 0,2 *ccm* Schwefelsäure von 50 Vol.-% und 2 *ccm* 100%iger Ammoniummolybdatlösung entstandene Gelbfärbung im Stufenphotometer gegen einen Blindversuch aus den Reagenzien in der 3 *ccm* Küvette bei Filter S 43. Der Kieselsäuregehalt ergibt sich dann aus der Gleichung

$$x = \frac{k}{q \,.\, 20 \,.\, \text{Einwage}},$$

k = Extinktion, auf 1 *cm* berechnet; q ist aus nachstehender Tabelle zu entnehmen:

mg SiO_2 in 1 *g* Substanz	q
bis 0,5 *mg* SiO_2	0,01203
0,5 —0,75 „ „	0,01107
0,75—1,00 „ „	0,00999
1,0 —1,25 „ „	0,0097
1,25—1,5 „ „	0,0092
1,5 —1,75 „ „	0,0085

Bei den Untersuchungen wurde festgestellt, daß, auf die Asche bezogen, der Kieselsäuregehalt in der Stärke wesentlich höher war als in dem Mehl, daß also die Hauptkieselsäuremenge in dem Stärkeanteil und nicht in der Schale zu suchen ist. In der Asche betrug der Kieselsäuregehalt bei Weizenstärke 0,09%, bei Reisstärke 7,53%, bei Maisstärke 12,20%, bei Kartoffelstärke 6,48% und bei Marantastärke 10,01%. Bei Weizenmehlen des Handels schwankte der Kieselsäuregehalt in der Asche zwischen 1,34 und 4,36%, bei Roggenmehl zwischen 1,03 und 2,90%. R. Strohecker.

Druckfehlerberichtigungen.

In Heft 1/2 des Bandes **104** muß es auf Seite 36, Zeile 16 von oben heißen „Selensperrschichtzelle" statt „Selensperrlichtzelle".

In Heft 3/4 des Bandes **104** muß es auf Seite 146, Zeile 4 von unten heißen „Nitrierbäder" statt „Nitratböden". Auf Seite 150, Zeile 9 von unten muß es heißen „Hydroxylaminchlorhydrat" statt „Hydroxylaminchlohydrat".

In Heft 9/10 des Bandes **104** muß es auf Seite 349, Zeile 7 von oben heißen „Cerium" statt „Caesium".

Tief erschüttert müssen wir den Lesern unserer Zeitschrift die traurige Mitteilung machen, daß am 4. Juli 1936 der Mitherausgeber der Zeitschrift für analytische Chemie, Herr

Dr. Ludwig Fresenius

nach längerem schweren, heldenhaft ertragenen Leiden im Alter von 50 Jahren sanft entschlafen ist, ein Vierteljahr nach dem Heimgang seines Vaters Wilhelm Fresenius.

Seit 1916 hat Ludwig Fresenius als Berichterstatter an der Zeitschrift mitgearbeitet, seit 1920 als Mitherausgeber. Ausgestaltung und Förderung der Zeitschrift lagen ihm besonders am Herzen. Wir verdanken ihm eine ganze Reihe wichtiger organisatorischer Maßnahmen, die sich alle bewährt haben. Mit einer besonderen Begabung für die Tätigkeit als Herausgeber verfolgte er seine weit ausschauenden Pläne, bis ihm der Tod die Feder aus der Hand nahm.

In seinem Sinne werden wir unsere gemeinsame Arbeit weiterführen.

Mitarbeiter und Leser unserer Zeitschrift bitten wir, ihm ein treues Gedenken bewahren zu wollen.

Wiesbaden und München, im Juli 1936.

Der Herausgeber:	Der Verlag:
R. Fresenius	J. F. Bergmann

R. F. W. Fresenius

Zur Erinnerung
an
Wilhelm Fresenius.

Was die Zeitschrift für analytische Chemie dem am 2. April 1936 verstorbenen Senior ihrer Herausgeber Professor Dr. Wilhelm Fresenius verdankt, konnte die Anzeige, die den Lesern seinen Tod meldete, nur in wenigen Worten andeuten. Ich will es daher versuchen, hier ein Bild seines Lebens und Wirkens zu geben, da ich ihm nicht nur als Neffe und Patenjunge seit meiner Kindheit nahe gestanden habe, sondern auch über ein Menschenalter sein Schüler und Mitarbeiter sein durfte.

Theodor Wilhelm Fresenius wurde am 1. Juli 1856 zu Wiesbaden geboren als jüngster Sohn des Altmeisters der analytischen Chemie und Begründers unserer Zeitschrift Remigius Fresenius, der damals auf der Höhe seines Schaffens stand.

Mit der Schar der Geschwister wuchs Wilhelm Fresenius im Elternhaus heran, in dem chemischen Laboratorium seines Vaters. Er durchlief die Vorschule und das Königliche Realgymnasium seiner Vaterstadt, das er Ostern 1874 mit dem Zeugnis der Reife verließ, um sich dem Studium der Chemie zu widmen. Zunächst besuchte er vier Semester lang das väterliche Laboratorium und empfing hier seine analytische Ausbildung. Dann bezog er zusammen mit seinem Freund Ernst Hintz die Kaiser-Wilhelm-Universität zu Straßburg i. E., wo er im Fittigschen Laboratorium arbeitete. Von seinen akademischen Lehrern in Straßburg sind neben Fittig vor allem Kundt und Groth zu nennen.

Mit einer chemisch-mineralogischen Arbeit Grothscher Schule „Über den Phillipsit und seine Beziehungen zum Harmotom und Desmin" schloß er seine Studien ab und promovierte am 9. November 1878. Damals genügte er gerade seiner Dienstpflicht als Einjährig-Freiwilliger im Fußartillerie-Regiment Nr. 10, das in Straßburg in Garnison lag.

Zum Beginn des Sommersemesters 1880 kehrte der junge Doktor nach Wiesbaden zurück. Er übernahm als Dozent die Vorlesung über

Physik und unterstützte seinen Vater im Unterricht, durch praktische Tätigkeit im Untersuchungslaboratorium und als ständiger Berichterstatter an der Zeitschrift für analytische Chemie.

Schon 1884 übernahm Wilhelm Fresenius, zunächst gemeinsam mit Eugen Borgmann, die Leitung der lebensmittelchemischen Abteilung des Laboratoriums, der „Weinstation".

Die Gelegenheit zu eigenen wissenschaftlichen Arbeiten ergriff er sofort. Seine erste Abhandlung betrifft die richtige Ausführung und die Empfindlichkeit der Fresenius-Baboschen Methode zur Nachweisung des Arsens. Auf den Arsengehalt des Glases, als eine Fehlerquelle bei der Nachweisung von Arsen, macht die nächste Arbeit aufmerksam, eine Tatsache, auf die noch vor kurzem G. Lockemann hingewiesen hat. Eine Abhandlung über die Definition der Normallösungen führte dazu, daß der berühmte Entdecker des Germaniums, Clemens Winkler, seinen Vorschlag zur Neugestaltung des titrimetrischen Systems zurückzog. Erwähnt werden müssen aus den folgenden Jahren eine Modifikation des Ottoschen Acetometers, die Beiträge zur Untersuchung und Beurteilung der Süßweine, der Spirituosen, ferner die Stellungnahme zur Einführung des wahren Liters in die Maßanalyse. Gemeinsam mit seinem Vater veröffentlichte Wilhelm Fresenius Untersuchungen über den Nachweis von Verfälschungen im Portlandzement und die Beiträge zur Charakteristik des Portlandzements, mit E. Borgmann unter anderem Analysen reiner Sherryweine.

Nach dem Tode seines Vaters im Jahre 1897 übernahm Wilhelm Fresenius gemeinsam mit seinem ältesten Bruder Heinrich Fresenius und mit seinem Schwager Ernst Hintz die Leitung des Chemischen Laboratoriums Fresenius, die er später, nach dem Ausscheiden seines Schwagers im Jahre 1912 mit seinem Bruder allein führte, bis beide das Laboratorium kurz vor dem Tod meines Vaters, an meinen Vetter Ludwig und mich, ihre ältesten Söhne, abgaben, nicht um sich zur Ruhe zu setzen, sondern um uns, die Unterrichtstätigkeit weiter ausübend, mit ihrem Rat und ihrer Erfahrung zur Seite zu stehen.

Von seinem Mitarbeiter L. Grünhut verständnisvoll unterstützt, entfaltete Wilhelm Fresenius in den folgenden zwei Jahrzehnten eine erfolgreiche Tätigkeit. Hervorzuheben sind die Untersuchungen über die Bestimmung der Phosphorsäure in Süßweinen, der Nachweis von Weinsäure neben Oxalsäure, Untersuchungen über die Methoden zur quantitativen Bestimmung der Citronensäure, des Saccharins, der Gerbstoffe, der Farbstoffe und vieler anderer Substanzen im Wein. Bei der Festlegung der amtlichen Weinuntersuchungsmethoden sind die Arbeiten von Wilhelm Fresenius und L. Grünhut ganz wesentlich mit verwendet worden. Sie bilden auch heute noch die Grundlage für die Beurteilung des Weins. Seine reichen Erfahrungen auf dem Gebiet der Weinanalyse hat

Wilhelm Fresenius in der Neubearbeitung des Borgmannschen Buches „Anleitung zur chemischen Analyse des Weines" niedergelegt.

Die allermeisten dieser und der späteren Arbeiten finden sich in dieser Zeitschrift. Es kann daher auf Zitate verzichtet werden.

Veröffentlichungen über Essig, Essigessenz, geschwefeltes Dörrobst, Safranfälschungen, Stärkesirup, Lecithin, Bier und andere Arbeiten mehr, geben ein Bild davon, was Wilhelm Fresenius auf den verschiedenen Gebieten der Lebensmitteluntersuchung geleistet hat.

An den Arbeiten der im Jahre 1883 gegründeten Freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angewandten Chemie, der späteren Freien Vereinigung Deutscher Nahrungsmittelchemiker, die heute den Namen Verein Deutscher Lebensmittelchemiker führt, nahm er von ihrer Gründung an teil. Er gab im Jahre 1885 die Anregung zur Bildung der Kommission für die Bearbeitung einer Weinstatistik für Deutschland und führte die erforderlichen Untersuchungen und Arbeiten für den Weinbaubezirk Rheingau durch, bis etwa 15 Jahre später das Kaiserliche Gesundheitsamt diese Aufgabe übernahm und eine amtliche Weinstatistik herausgab.

Als im Jahre 1894 das Kaiserliche Gesundheitsamt eine Kommission von Nahrungsmittelchemikern zur Vereinbarung einheitlicher Untersuchungs- und Beurteilungsmethoden für Nahrungs- und Genußmittel, sowie Gebrauchsgegenstände bildete, wurde auch Wilhelm Fresenius in diesen Arbeitskreis berufen und bearbeitete wesentliche Abschnitte der „Vereinbarungen". Lange Zeit gehörte er später dem Reichsgesundheitsrat an.

Im Verein Deutscher Chemiker gründete er die Fachgruppe für analytische Chemie, deren Vorsitzender er lange Jahre hindurch gewesen ist. Den Vorsitz im Gebührenausschuß führte Wilhelm Fresenius, der unermüdlich für die Belange und die Standesehre der deutschen Chemiker eintrat, bis zu seinem Tode.

F. W. Sieber, der als Vertreter des Vereins Deutscher Chemiker an der Bahre des Verstorbenen einen Kranz niederlegte, charakterisierte das mit folgenden Worten: „Darüber hinaus hat Wilhelm Fresenius, seit 1895 Mitglied des Vereins Deutscher Chemiker, seine ganze Persönlichkeit und Schaffenskraft in den Dienst seines Berufstandes gestellt, in der klaren Erkenntnis, daß nur ein zielsicherer und in sich geschlossener Stand seine Aufgaben für Land und Volk erfüllen kann. Sein richtunggebendes Wirken für die Standesehre und als Vorsitzender des Gebührenausschusses sichern ihm ein bleibendes Denkmal in der Geschichte des Vereins Deutscher Chemiker."

Bis zuletzt behielt Wilhelm Fresenius auch seine Unterrichtstätigkeit bei. Vier Jahrzehnte lang leitete er den Unterricht in der qualitativen chemischen Analyse und, nach dem Tode seines Bruders Heinrich,

den gesamten Unterricht. Mit rührender Geduld und Güte unterrichtete er die Studierenden und brachte auch den weniger Begabten zum Verständnis und zur Freude an der Arbeit. Seine Vorlesung über Physik behielt er bis vor wenigen Jahren bei, ja er übernahm im Sommer 1935 vertretungsweise die Vorlesungen über Physik und Lebensmittelchemie.

Bei der dauernden Beschäftigung mit der qualitativen chemischen Analyse war es gegeben, daß er die Neubearbeitung der Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse seines Vaters übernahm. Diese von ihm völlig neu gestaltete 17. Auflage, die in Deutschlands schwerster Zeit im Jahre 1919 erschien, lag am 100. Geburtstag von Remigius Fresenius, trotz „Krieg und Revolution", wie es im Vorwort heißt, fertig vor.

In die Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie trat Wilhelm Fresenius im Jahre 1897 ein, ohne seine Berichterstattertätigkeit je ganz aufzugeben. Kritisch veranlagt, erfaßte er das Wesentliche der ihm zur Prüfung vorgelegten Arbeiten sofort. Er begnügte sich nicht damit, sich für Annahme oder Ablehnung zu entscheiden, sondern gab, wo es nötig war, in uneigennütziger Weise dem Autor seinen Rat. Mußte er eine eingesandte Arbeit ablehnen, so gab er eine eingehende Begründung dafür. Sein untrügliches Gedächtnis, in dem die analytische Arbeit vieler Jahrzehnte stets gegenwärtig war, kam ihm dabei sehr zu statten. Jederzeit stellte er seinen Mitarbeitern seinen Rat zur Verfügung und hatte immer Zeit, ihre Fragen zu beantworten.

Nahe Beziehungen zur chemischen Technik ergaben sich für Wilhelm Fresenius aus seiner Tätigkeit als Mitglied des Aufsichtsrats des Vereins für chemische Industrie Frankfurt a. M. Diese Aktiengesellschaft, bei deren Gründung sein Vater und zwei Vettern maßgebend beteiligt waren, umfaßte neben der Holzverkohlungsindustrie A.-G. (Hiag) in Konstanz schließlich die Hälfte der deutschen Holzverkohlung. Bis zum Zusammenschluß mit der Hiag, bezw. der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, fast 40 Jahre, hat er dem Aufsichtsrat angehört, dessen Zusammenarbeit mit dem Vorstand weitaus enger war, als das sonst wohl der Fall ist. Nach dem Krieg übernahm er sogar noch die Leitung der Arbeiten des wissenschaftlichen Laboratoriums des „Vereins" und beteiligte sich an allen patentrechtlichen Fragen, wobei er sich auf seine großen Kenntnisse auf diesem Gebiet stützen konnte.

Im Kriege stellte sich Wilhelm Fresenius als alter Reserveoffizier sofort für den Heeresdienst zur Verfügung. Lange Zeit hindurch war er neben seiner Berufsarbeit, die in der damaligen Zeit besonders erschwert war, am Korps-Bekleidungsamt Mainz-Kostheim tätig.

Im Kreise seiner Familie und in der Natur fand Wilhelm Fresenius die notwendige Entspannung und Erholung nach aller Arbeit. Als seine treue Lebensgefährtin Lili, geb. Dyes nach fast 40jähriger glücklicher Ehe im Jahre 1923 starb, zog sein Sohn mit seiner Familie zu ihm in sein

Haus. Kinder und Enkel verschönten ihm den Lebensabend. Auch die Wanderungen in den schönen Wäldern des Taunus im Kreise gleichgesinnter Freunde an den Samstag-Nachmittagen dürfen nicht vergessen werden. Gar zu gern erzählte er dann aus Wiesbadens Vergangenheit, mit dem ihm eigenen feinen Humor beteiligte er sich auch bei den Nachrasten des Wanderbundes an der Unterhaltung.

Schweres Leid ist ihm nicht erspart geblieben. Von seinen sieben Kindern haben ihn nur zwei überlebt. Aber seine wahrhafte Frömmigkeit und sein Glaube richteten ihn nach jedem Schicksalsschlag immer wieder auf. Eine gnädige Fügung hat ihm den größten Schmerz erspart, den Tod seines Sohnes Ludwig erleben zu müssen, der nach langem schweren, heldenhaft ertragenen Leiden am 4. Juli heimging.

Um sein Lebensbild zu vervollständigen muß ich schließlich darauf hinweisen, daß Wilhelm Fresenius in der evangelischen Kirche Nassaus Jahrzehnte hindurch eine führende Stellung einnahm und namentlich auch beim Neuaufbau der Landeskirche nach dem Krieg außerordentlich viel Arbeit geleistet hat.

Einer solchen Persönlichkeit konnte es nicht an Anerkennung fehlen, obwohl Wilhelm Fresenius in seiner schlichten, bescheidenen Art niemals Auszeichnungen gesucht hat. Immer hatte er nur die Sache selbst im Auge, für die er sich einsetzte, seine Person blieb im Hintergrund. Wohl nur die Ernennung zum Ehrenmitglied des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker und des Vereins Deutscher Lebensmittelchemiker sowie die Verleihung der Josef König-Plakette war für ihn von Bedeutung, weil er darin eine Wertung seiner Lebensarbeit durch seine Fachgenossen erblickte.

Mitten aus der Arbeit heraus nahm eine gütige Vorsehung den nahezu Achtzigjährigen hinweg ohne Leiden und Kampf.

Auch für ihn gilt der Spruch, den sein Vater einst für seinen unvergeßlichen Mitarbeiter Carl Neubauer geprägt hat:

Wer in Treue gewirkt,
Nach Licht und Wahrheit gerungen,
Wer begeisternd gelehrt,
Der hat in Wahrheit gelebt.

Remigius Fresenius.

Die analytisch nutzbare Leistung chemischer Reaktionen.

Von

A. Schleicher, Aachen.

[Eingegangen am 30. Januar 1936[1]).]

In einer vor einigen Jahren in dieser Zeitschrift erschienenen Abhandlung[2]) über die Bedeutung der chemischen Reaktion für die chemische Analyse habe ich auf die in jeder Reaktion für analytische Zwecke verwertbare Energie hingewiesen und gezeigt, daß diese im Sinne Wilhelm Ostwalds in zwei Komponenten, den Kapazitäts- und den Intensitätsfaktor zerlegt werden könne. Der eine dieser Faktoren besteht in der Menge des abgeschiedenen oder, bei Titrationen, durch chemischen Umsatz erfaßten Bestandteils, der andere in dem Konzentrationsgefälle, welches bei jeder chemischen Reaktion auftritt.

Der Fortschritt in der Erforschung der Elemente, die Aufdeckung der Allgegenwartskonzentration dieser durch Ida und Walter Noddack, eigene Arbeiten und nicht zumindest auch eine Anregung durch W. Böttger haben mich veranlaßt, diese energetische Behandlung chemisch analytischer Fragen zu erweitern. Gerade jene Entdeckung der beiden Noddacks von der Allgegenwart der Elemente, zumindest in allen Erzen und Mineralien, gibt die Möglichkeit, das praktisch erreichbare Ende einer chemischen Analyse zur Erfassung ihrer Leistung heranzuziehen.

Die analytische Leistung chemischer Reaktionen.

Wie aus der Aufnahme von Konzentrationskurven bei der elektrometrischen Titration und auch aus den Stromstärkespannungskurven bei elektroanalytischen Fällungen zur Genüge bekannt ist, wird der theoretische Verlauf dieser Kurven und damit auch die 100%ige Erfassung des zu bestimmenden Bestandteiles solcher Reaktionen durch das Auftreten innerer Widerstände wie auch durch gegenelektromotorische Kräfte und die Dissoziation gefällter Niederschläge oder gelöster Reaktionsprodukte gehemmt und verhindert. Es treten somit Kräfte auf,

[1]) Zurückgestellt auf Wunsch des Verfassers, der anläßlich des Reichstreffens der deutschen Chemiker am 10. Juli 1936 in München über die Ergebnisse dieser und der folgenden Arbeit in erweiterter Form in einem Vortrag in der Sitzung der Fachgruppe für analytische Chemie des Vereins deutscher Chemiker berichtet hat. — [2]) Diese Ztschrft. **84**, 401 (1931).

wie sie auch sonst bei Energiefluß, also z. B. beim elektrischen Strom bekannt sind: einfacher Ohmscher und rein induktiver Widerstand.

Bedeutet also in Abb. 39 O den Titrationsbeginn für die Bestimmung des Elementes A und trägt man auf der Abszisse den Verbrauch an *ccm* Reagenslösung und auf der Ordinate die Änderung des Potentials (ausgedrückt durch den negativen Logarithmus der Konzentration — p_A —) ab, so bezeichnet die ausgezogene Kurve etwa den theoretischen Verlauf der Titration, während die gestrichelte den durch irgendwelche Reaktionswiderstände gehemmten darstellt. Diese Kurve erreicht, wie bekannt, die größte Nähe der Äquivalenzvertikale beim Maximum des Differenzenquotienten, also etwa in E'. Der Abstand dieses Punktes vom Schnittpunkt der Endpunktshorizontale mit der Äquivalenzvertikalen zeigt die Größe des Titrierfehlers an und ist im wesentlichen bedingt durch die induktiven Kräfte der gebildeten Produkte.

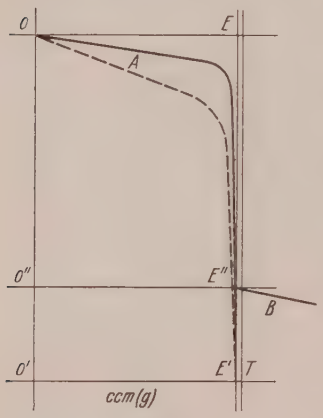


Abb. 39.

Auch für den Fall einer elektroanalytischen Abscheidung läßt sich eine solche Kurve zeichnen, wobei statt der Anzahl *ccm* direkt die ausgewogene und abgeschiedene Metallmenge in *g* einzusetzen wäre. Insbesondere bei Fällungen, welche unter Beobachtung des Kathodenpotentials erfolgen, wird man auch — wenn auch nur angenäherte — Werte für die Potentiale, bezw. Konzentrationen erhalten.

In Verbindung mit den Faradayschen Gesetzen folgt nun die analytische Leistung als das Produkt der Größe von Abszisse mal Ordinate, des Kapazitäts- und des Intensitätsfaktors der Energie und erscheint hier graphisch in Form des Rechtecks OO'EE'. — Wenn hier eine Energiegröße, bezw. eine Arbeitsgröße als Leistung bezeichnet wird, so geschieht es in bewußter Vernachlässigung des Zeitfaktors, der bei den stöchiometrischen Methoden der Analyse wegen seiner großen Schwankungen unberücksichtigt bleiben muß. Andererseits gibt der Ausdruck „Leistung", wie noch gezeigt wird, ausgezeichnete Möglichkeiten des Vergleichs mit anderen Energiearten.

Diese energetische Betrachtung der elektroanalytischen und elektrometrischen Methoden läßt sich nun aber auf alle anderen stöchiometrischen Verfahren der Analyse übertragen, man benötigt lediglich einen neuen allgemein anwendbaren Ausdruck für einen der beiden Faktoren der Energie, und zwar den Intensitätsfaktor.

Schein- und Blindleistung[1]).

Die beiden Faktoren mögen zunächst in ihrer Einzelwirkung gezeigt werden.

Eine rein kapazitive Wirkung beispielsweise läßt sich bei Fällungen mit Schwefelwasserstoff in sauren Lösungen beobachten. Wie bekannt, fallen anwesende Metalle als Sulfide aus, die in der Säure von der gerade vorliegenden Konzentration nicht löslich sind, während bestimmte andere, sollten sie gebildet werden, wieder in Lösung gehen. Der eingeleitete Schwefelwasserstoff tritt seiner ganzen Menge nach wieder aus. Ein zweites Beispiel hierzu liefert die Abscheidung von Wasserstoff bei elektroanalytischen Fällungen aus saurer Lösung. Der eingeführte Strom leistet die Arbeit einer Abscheidung, doch bleibt infolge des Einflusses der anodischen Vorgänge die Wasserstoff-Ionen-Konzentration nahezu unverändert. Man kann beide Fälle vom analytischen Standpunkt aus als Scheinleistungen bezeichnen.

Aber auch reine Intensitätswirkungen treten auf, bei denen ebenfalls die Konzentration des zu bestimmenden Ions nicht geändert wird. Bei elektroanalytischen Fällungen erscheint eine solche als eine schnelle, starke Steigerung der Spannung, welche den Übergang zwischen zwei Abscheidungen bildet. Bei einfachen gravimetrischen Fällungen besteht die reine Intensitätswirkung in der Konzentrationserhöhung des fällenden Ions, bevor das Löslichkeitsprodukt einer — gegebenenfalls neuen — Verbindung desselben erreicht wird. Man kann diese Leistung auch als Blindleistung bezeichnen.

Die analytische Bedeutung der beiden genannten Leistungsarten liegt aber darin, daß sie eine Handhabe zur mechanischen Trennung zweier Bestandteile bieten.

Jede analytisch verwertbare chemische Leistung verbindet eine stöchiometrisch erfaßbare mit einer Konzentrationsänderung, die irgendwie dem Massenwirkungsgesetz unterliegt. Sie sei eine Wirk- oder Nutzleistung genannt.

Die Größe der beiden Faktoren.

Wie schon angedeutet, ist in allen Fällen der Kapazitätsfaktor stöchiometrisch zu erfassen, und man wird ihn zweckmäßig in der Absolutmenge, also in Gramm — g — ausdrücken. Der Intensitätsfaktor ist durch die Konzentrationsänderung bedingt, nicht jedoch etwa als Differenz der Anfangs- und der Endkonzentration, sondern durch deren Verhältnis, denn nur so ist es möglich, in ihm eine Energiegröße zu sehen, wie

[1]) Diese und die übrigen Bezeichnungen für die verschiedenen Leistungsarten sind der Elektrotechnik, insbesondere der Wechselstromtechnik entnommen ohne sich inhaltlich mit den dortigen Begriffen voll zu decken.

später gezeigt wird. Er erhalte die Bezeichnung: „Anreicherung" mit dem Zeichen a.

Diese Bezeichnung dürfte zunächst sinnwidrig erscheinen, da man ja bei analytischen Reaktionen den zu bestimmenden Bestandteil im allgemeinen in der zu untersuchenden Substanz oder Lösung verarmen läßt. Betrachtet man den Vorgang jedoch von seiten der Leistung, so ist es richtig von einer Anreicherung zu sprechen. Überhaupt sind analytisch chemische Reaktionen Anreicherungsvorgänge und gehören konsequentermaßen zu den sonst angewendeten Anreicherungsoperationen des Eindampfens, des Überführens in ein anderes Lösungsmittel usw., wie sie neuerdings für die Mikromethoden viel verwendet werden.

Die Nutzleistung der Reaktion aber wird man zweckmäßig als die „Grammanreicherung" bezeichnen und sie rechnerisch wie graphisch mit g ln a ausdrücken, da nur der Logarithmus von a entsprechend der Größe einer elektromotorischen Kraft als Intensitätsfaktor anzusehen ist. Die Grammanreicherung entspricht dem Voltcoulomb der elektrischen und dem Kilogrammeter der mechanischen Energie.

Die analytisch nutzbare Leistung.

Von dieser von seiten einer chemischen Reaktion gegebenen Energie steht für analytische Zwecke nur ein Teil zur Verfügung, und zwar deshalb, weil bei ihr in der Mehrzahl der Fälle nicht ein einzelner Bestandteil, sondern einer oder mehrere weitere in die Reaktion mit einbezogen werden. Wie aus dem Verlauf elektrometrischer Titrationen bekannt ist, schließt sich alsdann an den ersten Kurvenzug ein zweiter unmittelbar an, und der Ansatzpunkt für diesen ist zugleich Endpunkt für den ersten.

Bezeichnet man den zweiten an der Reaktion beteiligten Bestandteil mit B und nimmt man an, daß A in Verbindung mit einem gemeinsamen Reagens das kleinere Löslichkeitsprodukt — L_A — habe, während L_B größer sein soll, bezeichnet man endlich die Anfangskonzentration von A und B mit $[A]_u$ bezw. $[B]_u$ und die Endkonzentration von A in dem Augenblick, in welchem die ersten Anteile von B ebenfalls ausfallen, mit $[A]_e$, so gilt bekanntlich:

$$\frac{[A]_e}{[B]_u} = \frac{L_A}{L_B}$$

Aus dieser Beziehung läßt sich nun auch die Größe der Anreicherung ermitteln. Sie ist:

$$a = \frac{[A]_u}{[A]_e} = \frac{[A]_u \,.\, L_B}{[B]_u \,.\, L_A}.$$

Wie man sieht, ist die Anreicherung und mit ihr auch die analytisch nutzbare Leistung chemischer Reaktionen abhängig von den Konstanten der Reaktion, welche zur Analyse herangezogen wurde, und von dem

Konzentrationsverhältnis, in welchem die Bestandteile vorliegen. Im Falle der Abb. 39 (S. 386) verringert sich die Leistung um das Rechteck O″O′E′E″.

Diskutiert man nun die möglichen Größen der beiden Faktoren, so läßt sich feststellen, daß das Verhältnis der Reaktionskonstanten $\frac{L_B}{L_A}$ stets größer als 1 ist, da ja L_B die Konstante des löslicheren, bezw. unedleren Bestandteils ist, also eine größere Löslichkeit, bezw. einen höheren Lösungsdruck besitzt. Dagegen kann der Wert des Konzentrationsverhältnisses von sehr großen bis zu sehr kleinen Beträgen schwanken, je nachdem, ob der eine der beiden Bestandteile in größerer oder kleinerer Menge gegenüber dem anderen vorliegt.

In dem Fall nun, daß A vorwiegt, wird a stets positiv und größer als 1 sein; es wird es aber auch im umgekehrten Fall sein, da ja alsdann eine Umkehrung in der Reihenfolge der Abscheidung eintritt. a bewegt sich also von irgend einem positiven Wert > 1 im Laufe einer Reaktion kleineren Werten zu. In dem Augenblick, wo es 1 erreicht hat und sein Logarithmus 0 ist, ist auch das Ende der Reaktion erreicht.

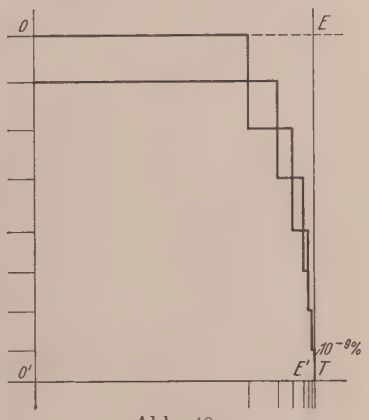


Abb. 40.

Daraus ergibt sich, daß in allen Fällen, wo durch einen einzelnen Vorgang mehrere Bestandteile hintereinander erfaßt werden, stets zuerst derjenige höherer Konzentration der Reaktion unterliegt und die Abscheidung kleinerer Bestandteile bis zum Ende verzögert wird.

In dem praktischen Fall der Analyse eines Reinzinks oder Schwarzkupfers würde, falls die Trennungs- und Bestimmungsoperation durch einen einzelnen Vorgang erfolgt, stets der in der Hauptmenge vorliegende Bestandteil, z. B. das Zink, zuerst erfaßt werden und alle edleren Metalle erst später, bezw. erst dann, wenn sich die Zinkkonzentration wesentlich vermindert hat.

Für den Kapazitätsfaktor der Einzelleistungen eines solchen Vorganges bedeutet dies aber, daß er im Laufe der Untersuchung immer kleiner wird, bis schließlich nur mehr die kleinsten Beimengungen übrig bleiben.

Entwirft man nunmehr rein schematisch eine solche Folge von Einzelleistungen, so erhält man etwa eine Zeichnung der Abb. 40. Läßt

man alle Übergänge, wie sie durch Adsorption und Okklusion bedingt sind, beiseite, so schließt sich mathematisch genau Rechteck an Rechteck in abfallender Folge mit wechselnder Größe von ln a aber stets kleiner werdendem g. Graphisch erscheint diese Leistungskurve, die eine Flächenkurve ist, schließlich nur mehr in der Dicke einer Linie, ohne daß sie aber jemals senkrecht zur Horizontalen abfällt.

Die Extremfälle der analytischen Praxis.

Zu dieser Kurve läßt sich nun dank der neueren Arbeiten der beiden deutschen Forscher Ida und Walter Noddack[1]) sowohl eine Äquivalenzvertikale als auch eine Endpunktshorizontale ziehen. Die Genannten haben durch Kombination chemischer Anreicherungsmethoden mit physikalischen Nachweisverfahren in einer großen Zahl von Mineralien und der aus ihnen hervorgehenden Kunstprodukte die kleinsten mineralischen und atomaren Beimengungen bestimmt und sind zu dem an sich nicht erstaunlichen Resultat gekommen, daß die Zahl der Elemente immer größer wurde, je feiner die angewendeten Erfassungsmethoden waren. Sie schlossen daraus mit Recht, daß sich schließlich alle Elemente in allen Mineralien müßten nachweisen lassen, wenn man nur die Empfindlichkeit der Methoden und die Anreicherung genügend weit steigert. Darüber hinaus sind sie in der Lage anzugeben, in welchen Konzentrationen die Mehrzahl der häufigeren und der selteneren Elemente allgegenwärtig sind. Sie geben dafür die Zahlen 10^{-5} und 10^{-9} %.

Ist somit das Auftreten der Elemente allgemein, so hat auch jede chemische Analyse von Erzen u. dergl. einen bestimmten Endwert für die Konzentrationsangabe, über den hinaus ein weiteres Suchen müßig und zwecklos ist. Der durch die Allgegenwart der Elemente bedingte „Fehler" jeder Analyse von Stoffen der Erdrinde beträgt also im Minimum 10^{-9} %, und es gelangt jede Gesamtanalyse ebensowenig genau zu 100% wie jede Bestimmung im einzelnen. Dadurch ist der Abstand der Äquivalenzvertikale von der Leistungskurve an deren Ende bestimmt.

Wodurch aber ist die Lage der Endpunktshorizontalen gegeben? Nun, durch das Auftreten aller übrigen, sonst in dem vorliegenden Fall nicht in größerer Menge vorliegenden Elemente. Mit einiger Phantasie könnte man sich vorstellen, es sei möglich, diese ganzen Anreicherungsoperationen im Zeitraum einer gewöhnlichen Titration ablaufen zu lassen und ferner die jeweils auftretenden Elemente spektroskopisch zu erfassen. So würde sich etwa folgender Eindruck ergeben: zuerst erscheinen die Linien der Hauptbestandteile, alsdann die der Nebenbestandteile und schließlich erscheinen blitzartig, wie etwa beim Potentialsprung der Titration, die letzten Linien aller übriger Elemente.

[1]) Svensk Kemisk Tidskrift **46**, 173 (1934); vergl. diese Ztschrft. **101**, 46 (1935).

Die Vollständigkeit der Analyse und ihre Messung.

Besteht somit für die Analyse obiger Stoffe eine praktisch erreichbare höchste Grenze, so findet diese in der analytischen Leistung ihren mathematischen Ausdruck; je größer diese ist, um so vollständiger ist auch die geleistete analytische Arbeit im Sinne einer qualitativen wie quantitativen Erfassung aller Elemente. So ist auch jede analytische Aussage, welche diese nicht nach ihrer Breite und Tiefe zum Ausdruck bringt, unvollständig.

Es darf also gefordert werden, daß bei allen qualitativen wie quantitativen Analysen, die irgendwie Anspruch auf Vollständigkeit erheben, nicht nur die Elemente aufgezählt werden, welche gefunden wurden, sondern auch diejenigen, welche nicht gefunden wurden, d. h. es muß die Konzentration angegeben werden, bis zu welcher die Prüfung durchgeführt wurde. In welcher Weise dies wenigstens teilweise geschehen kann, wird der folgende Bericht zeigen[1]).

Die Abb. 40 (S. 389) zeigt auch recht anschaulich, wie die Messung der Leistung erfolgen kann. Projiziert man die verschiedenen Stufen der Leistungskurve auf die Koordinaten und verlängert sie über diese hinaus um ein kleines Stück, so kann man in Anlehnung an das „elektrochemische Spektrum" von J. Heýrovsky[2]) ein Kapazitäts- und ein Intensitätsspektrum einer Analyse zeichnen. Aus diesem ersieht jeder Spektroskopiker sofort, was jedem Analytiker geläufig ist, nämlich, daß sich die Hauptbestandteile zumeist sicherer stöchiometrisch und die kleineren Beimengungen sicherer physikalisch bestimmen lassen. Den Anhalt dazu gibt der Abstand der Linien.

Genauigkeit und Leistungsfaktor analytischer Methoden.

Die Bewertung analytischer Methoden erfolgt bekanntlich durch die Genauigkeit, ausgedrückt in Prozenten des reinen Elementes. So wird man stets ein neues Bestimmungsverfahren für das Natrium z. B. dadurch bewerten, daß man den Prozentsatz Na angibt, den das Verfahren von „reinem" Natrium etwa in Form von reinem Natriumchlorid zu erfassen vermag. Es ist dies derselbe Weg, der allen stöchiometrischen Atomgewichtsbestimmungen zugrunde liegt. Was man hier aber letzten Endes vergleicht, ist das zu bewertende Verfahren und dasjenige, mit dessen Hilfe man zu eben jenem chemisch reinen Natrium gelangt.

Für die physikalischen Methoden jedoch kommt dieser Weg nicht in Betracht, und zwar um so weniger, je mehr sie auch die feinsten Bei-

[1]) Diese Ztschrft **105**, 393 (1936). — [2]) Physikalische Methoden der analytischen Chemie, II. Teil, Polarographie von J. Heyrovský, S. 260 (1936).

mengungen zu erfassen vermögen. Hier kann vielmehr nur die Allgegenwartskonzentration zum Vergleich herangezogen werden. Bezeichnet man als Istleistung die durch das zu bewertende Verfahren erreichten Werte und als Solleistung den der Allgegenwartskonzentration entsprechenden Höchstwert der Leistung, so bildet das Verhältnis:

$$\frac{\text{Istleistung}}{\text{Solleistung}} \text{ den Leistungsfaktor.}$$

Es läßt sich nun leicht zeigen, daß der Wert desselben nur zwischen 0 und 1 veränderlich ist, und zwar hat er den Wert 0, wenn keinerlei analytische Leistung erfolgte, und er hat den Wert 1, wenn die erreichten Werte der Allgegenwartskonzentration entsprechen. Man kann somit den Leistungsfaktor durch den Cosinus eines Winkels zum Ausdruck bringen.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß:

1. die analytische Leistung einer chemischen Reaktion sich wie jede andere Leistung aus zwei Faktoren, dem Kapazitäts- und dem Intensitätsfaktor zusammensetzt und graphisch darstellen läßt,

2. diese eigentliche Wirk- und Nutzleistung auch in einzelnen Wirkungen auftreten kann, welche jedoch analytisch nicht unmittelbar nutzbar sind und daher die Bezeichnung Schein- bezw. Blindleistung erhalten,

3. die beiden Faktoren durch die Absolutmenge in Gramm — g — und den Logarithmus der Anreicherung — ln a — ausgedrückt werden können und somit die analytisch nutzbare Leistung als Grammanreicherung bezeichnet werden kann. a ist formelmäßig gegeben durch das Produkt aus dem Verhältnis von Anfangs- zu Endkonzentration und dem Verhältnis der Reaktionskonstanten,

4. bei der Bestimmung mehrerer Bestandteile nacheinander durch ein und denselben analytischen Vorgang zumeist der in größerer Konzentration vorliegende zuerst abgeschieden wird. Es läßt sich eine Leistungskurve zeichnen, welche in ihrem Verlauf derjenigen einer Einzelreaktion entspricht,

5. die neueren Arbeiten von Ida und Walter Noddack über die Allgegenwart der Elemente und deren Allgegenwartskonzentration von grundlegender Bedeutung für die weitere Entwicklung der analytischen Chemie sind,

6. für die Bewertung physikalischer Verfahren nicht die Genauigkeit, sondern der Leistungsfaktor, das Verhältnis der gefundenen zur Allgegenwartskonzentration in Betracht kommt und in der Form des Cosinus eines Winkels ausgedrückt werden kann.

Es wird die Forderung aufgestellt, daß bei jeder qualitativen und quantitativen Analyse nicht nur die Elemente anzugeben sind, welche gefunden wurden, sondern auch diejenigen, auf welche ohne Erfolg geprüft wurde. Hierbei ist anzugeben, bis zu welcher Konzentrationsstufe diese Prüfung im einzelnen durchgeführt worden ist.

Qualitative Mikroanalyse durch Elektrolyse und Spektrographie.

Analyse eines Grubenwassers.

Von

A. Schleicher und **Nora Kaiser.**

[Eingegangen am 30. Januar 1936[1]).]

In den vorhergehenden Ausführungen wurde die Forderung aufgestellt, daß bei allen qualitativen chemischen Analysen, welche Anspruch auf Vollständigkeit erheben, die Konzentration anzugeben ist, bis zu welcher die Prüfung im Einzelnen durchgeführt wurde.

In einer früheren Veröffentlichung unter obigem Titel[2]) wurde gezeigt, wie man mit Hilfe eines einzelnen Vorganges, nämlich dem der elektrolytischen Reduktion und Oxydation, eine ganze Reihe von Metallen sammeln und dann spektrographisch nachweisen kann. Durch Feststellung der Grenzkonzentration und des Anreicherungsgrades lassen sich alsdann auch angenäherte Konzentrationswerte erhalten. Dieses Verfahren gibt somit die Möglichkeit, die oben geforderten Konzentrationen zu ermitteln.

Hierzu sei die Analyse eines Grubenwassers herangezogen, welches auf die oben angegebene Weise untersucht wurde, zumal in ihm neben Kobalt und Nickel auch Indium, Gallium und Thallium vermutet wurden.

Spektralanalytische Untersuchung.

Die praktische Durchführung erfolgte wie beschrieben[3]). Es wurde 0,1 *ccm* des trüben Grubenwassers ohne vorherige Filtration der Elektrolyse unterworfen; die erhaltenen Niederschläge wurden spektrographisch (sowohl im sichtbaren, als auch im ultravioletten Teil des Lichtes) mit Hilfe des Abreißbogens nach Wa. Gerlach verdampft. Die Prüfung erstreckte sich auf die Metalle: Hg, Ag, Pb, Sn, Bi, Sb, As, Cu, Te, Cd, Ga, In, Tl, Ni, Co, Zn, Mo, Al, Fe, Cr und Mn. Von diesen Elementen wurden (auf elektrolytischem Wege) Vergleichsspektren hergestellt durch Elektrolyse ihrer Salzlösung und Verdampfung der gewonnenen Nieder-

---

[1]) Siehe Anm. 1, S. 385. — [2]) Diese Ztschrft. **101**, 241 (1935). — [3]) a. a. O., S. 243.

schläge im Abreißbogen. Diese Spektren wurden denjenigen des zu untersuchenden Wassers in geeigneter Weise zugeordnet. An Hand der Linienzahl kann aus Tab. I[1]) festgestellt werden, ob die zu prüfenden Elemente in größerer oder kleinerer Menge als ihrer Grenzkonzentration — Tab. II[2]) — entspricht, vorhanden sind. Im ersteren Falle kann man durch Verdünnen, im letzteren durch Anreichern, bezw. Eindampfen nach Zehnerstufen die Grenzkonzentration erreichen.

Es stellte sich heraus, daß ein Verdünnen nicht nötig war, da alle bereits bei der Prüfung des ursprünglichen Wassers beobachteten Linien der Metalle der zweiten Gruppe auf den Grenzwert schließen ließen. So erschien Nickel im ultravioletten Bereich sofort mit 9, Kobalt mit 5 und Eisen im sichtbaren Gebiet mit 3 Linien.

Für diejenigen Metalle, welche im Wasser selbst (Anreicherungsstufe A_0) nicht nachgewiesen werden konnten, wurde nun eine Anreicherung durch Eindampfen vorgenommen. Dazu wurden 1000 *ccm* auf 100 und 10 eingedampft; von jeder Stufe wurde 0,1 *ccm* der Untersuchung wie oben unterworfen. Beim Eindampfen von 10 auf 1 *ccm* traten Salzausscheidungen auf, welche durch Verdünnen wieder in Lösung gebracht wurden. Aus dieser Lösung erfolgte nun eine elektrolytische Anreicherung durch Fällen auf ein Platindrahtnetz von 2 *qcm* Fläche, von welcher der erhaltene Niederschlag anodisch in 1 *ccm* verdünnter Salzsäure gelöst wurde. Von dieser Lösung wurde sowohl 0,1 *ccm* wie auch der Rest von 0,9 *ccm* der Untersuchung wie oben unterzogen, so daß schließlich eine Anreicherung auf das 10^4fache erreicht wurde.

Die folgende Tabelle gibt für beide Gebiete das erste Auftreten der Linien in den verschiedenen Anreicherungsstufen, ihre Zahl und die daraus sich ergebenden *mg* je *l*.

Tabelle I.

Elementsymbol	Ultravioletter Bereich			Sichtbarer Bereich		
	Stufe	Linienzahl	*mg/l*	Stufe	Linienzahl	*mg/l*
Cu	A_3	2	0,0001	—	—	—
As	A_2	2	0,1	—	—	—
Sb	A_4	1	0,0001	—	—	—
Pb	A_0	4	10,0	—	—	—
Ni	A_0	9	5	A_1	2	5
Co	A_0	5	5	A_1	2	5
Fe	—	—	—	A_0	3	1
Zn	A_1	2	0,5	A_0	2	1
Mn	A_0	7	1	—	—	—

[1]) a. a. O. S. 245. — [2]) a. a. O. S. 247.

Für jede Untersuchung wurde 1 *l* Wasser verwendet; sie dauerte 2 Tage.

Chemische Untersuchung.

Zur Kontrolle der spektralanalytischen Untersuchung wurde eine chemische angeschlossen. Sie erfolgte nach den bekannten Prinzipien des Schwefelwasserstoffganges. Zur Verwendung kamen jeweils 5—10 *l* des Wassers; jede Untersuchung dauerte mehrere Tage.

In Tab. II sind die Ergebnisse der beiden Untersuchungen einander gegenüber gestellt.

Tabelle II.

	Spektralanalyse ultraviolettes Gebiet *mg/l*	Spektralanalyse sichtbares Gebiet *mg/l*	Chemische Analyse 1 *mg/l*	Chemische Analyse 2 *mg/l*
Co	5	5	8,88	10,65
Ni	5	5	8,64	11,90
Zn	0,5	1	1,36	—
Mn	1	—	2,24	2,39
Fe	—	1	11,58	11,04
Cu	0,0001	—	—	—
Pb	10,0	—	10,0	—
As	0,1	—	1,5	1,5
Sb	0,0001			

Wie man sieht, besteht bezüglich der Metalle Co, Ni, Zn, Mn und Pb genügende Übereinstimmung, die Werte für As und Fe schwanken um eine Zehnerpotenz. Dies entspricht der Sicherheit, mit der die Vergleichswerte der Grenzkonzentrationen sich festlegen lassen, nämlich nach ganzen und halben Zehnerstufen Beide Metalle lassen sich aber nach unseren Erfahrungen spektralanalytisch weniger sicher festlegen als chemisch.

Die Konzentrationswerte.

Aus diesen Bestimmungen ergeben sich nun die Konzentrationen der gefundenen Metalle aus den Werten der Grenzkonzentration, erhöht um die Stufe der thermischen, bezw. elektrolytischen Anreicherung, bei welcher sie zuerst beobachtet wurden. Die Mindestwerte der nicht gefundenen Metalle ergeben sich ebenfalls aus den Werten der Grenzkonzentration zuzüglich der höchsten Anreicherung, welche aufgewendet wurde, nämlich 4.

So errechnet sich der negative Logarithmus der Kupferkonzentration nach der Formel:

$$c = \frac{\text{Erfassungsgrenze in } g \,.\, 10^3}{\text{Atomgewicht} \,.\, \text{Volumen in } ccm}$$

zu: $-\log [Cu]$ oder $p_{Cu} = 8 - 3 + 1{,}80 + 2 = 8{,}80$,

und es errechnet sich die Mindestkonzentration z. B. für das Cadmium zu: $p_{Cd} = 8{,}05 + 4 = 12{,}05$.

Tabelle III.

Symbol	— log Konzentration	Symbol	— log Konzentration
Hg	> 10,30	Ni	4,07
Ag	> 11,03	Co	4,07
Cu	8,80	Zn	4,81
As	4,87	Fe	3,75
Bi	> 10,32	Ga	> 8,84
Sb	9,08	In	> 8,06
Te	> 8,11	Tl	> 9,31
H_2	6,78	Mo	> 8,28
Pb	4,32	Al	7,43
Sn	> 10,07	Cr	> 7,72
Cd	> 12,05	Mn	4,74

Neue spektralanalytische Untersuchungen[1]).

Von

Jan van Calker.

[Eingegangen am 27. Mai 1936.]

I. Die Flammenbogenmethode zur Analyse von schlechtleitenden Stoffen und Pulvern.

a) Methode.

Die spektralanalytische Untersuchung von isolierenden oder schlechtleitenden Stoffen ohne Verwendung von Hilfselektroden (wie z. B. bei der Goldschmidtschen Bogenmethode[2]) bereitet mit Ausnahme der leicht brennbaren Organe mancherlei Schwierigkeiten. Mit dem kondensierten Funken einen ununterbrochenen gleichmäßigen Funkenstrom gegen ein Stück Glas oder Porzellan zu erreichen, gelingt meist nicht, da derselbe um die Probe herum zu ihrem Halter überschlägt. Mit der jetzt ausgearbeiteten Methode gelingt es jedoch, die Entladung auf eine Stelle der Probe zu beschränken, so daß Glas und Porzellan, Gesteinspulver, Schiefer, Graphit, Salze usw. spektralanalytisch zu untersuchen sind.

[1]) Fortsetzung der Arbeiten von Walther Gerlach und Mitarbeitern. Zusammengefaßt in dem Buch von Walther Gerlach und E. Schweitzer, Die chemische Emissions-Spektralanalyse, I (1930); von Walther und Werner Gerlach, II (1933). I. Folge mit (a. a. O.) I. und II. Folge mit (a. a. O.) II bezeichnet. — [2]) R. Mannkopff und Ch. Peters, Ztschrft. f. Phys. **70**, 444 (1931); vergl. diese Ztschrft. **96**, 422 (1934).

Als Lichtquelle dient der Flammenbogen[1]), erzeugt mit einem mit Wechselstrom betriebenen Röntgeninduktorium (Primär 100 Volt 15—20 Amp., sekundär 30000 Volt 0,02 Amp.). Die Sekundärspannung ist ohne Selbstinduktion und ohne Kapazität direkt an die Klemmen der Funkenstrecke angelegt.

Die das Untersuchungsmaterial fassende untere Elektrode besteht aus einem 8 *mm* dicken Draht (Fe, Cu, Ag), der an einem Ende rund abgedreht und mit einer 5 *mm* tiefen Bohrung zur Aufnahme der Probe versehen ist (Abb. 41a). Eine andere Ausführungsform der unteren Elektrode ist folgende: ein 40 *mm* langer Draht (8 *mm* Durchmesser) wird an einer Seite auf die Länge von 6 *mm* bis zu einem Durchmesser von 6 *mm* abgedreht. Auf dieses abgedrehte Stück wird ein 12 *mm* langes Porzellan- oder Quarzrohr von 6 *mm* lichter Weite aufgesetzt (Abb. 41b). Als obere Elektrode wurde ein 8 *mm* dicker, etwa 40 *mm* langer, unten zugespitzter Metallstab verwendet. Ist ein fester Körper (Glas, Gestein, Holz) spektralanalytisch zu untersuchen, so wird ein längliches Stück davon in das Porzellanröhrchen eingesetzt; Pulver werden zu Stäbchen gepreßt.

Abb. 41b.

Abb. 41a.

Flammenelektrode mit und ohne Porzellan.

Beim Anlegen der Spannung gleitet die Entladung seitlich an der Probe vorbei zur Metallelektrode. Dadurch erwärmt sich das Untersuchungsmaterial in kurzer Zeit so sehr, daß es an einer Spitze zu glühen beginnt. Die hierdurch einsetzende Ionen-Emission bewirkt, daß nun die ganze Entladung zu einer dabei hell aufglühenden Stelle der Probe übergeht und diese verdampft.

Pulver kann man auch in die Bohrung der Elektrode (Abb. 41a) bringen; es wird nicht zu fest in die mit destilliertem Wasser angefeuchtete Bohrung hineingepreßt, glattgestrichen und nochmals mit destilliertem Wasser angefeuchtet.

Die Entladung erhitzt das angefeuchtete Pulver so stark, daß es sofort zu Glühen beginnt. Wird nach dem Anfeuchten zu lange mit dem Einschalten gewartet, so schlägt die Entladung zu dem Metallrand über und es dauert längere Zeit, bis das Pulver so stark zum Glühen kommt, daß sie sich vom Metall loslöst und zu diesem übergeht.

[1]) a. a. O. II, S. 6.

Es ist auch möglich, ein Stück Analysensubstanz direkt in den Elektrodenhalter einzuspannen. Wenn man dann durch ein Lenard sches Flämmchen die Spitze des Untersuchungsmaterials zum Glühen bringt, geht die Entladung bald zu dieser Stelle über. Die Belichtung beginnt man erst nach dem Zünden der Entladung zum Material; so lange sie noch um die Elektrode herumschlägt, deckt man den Spalt ab.

Die Entladung stellt eine Bogenentladung dar. Man erkennt das daran, daß die Ca-Linien 3933 und 3968 gegenüber der Ca-Bogenlinie 4227 zurückgedrängt sind. Die hellglühende Materialelektrode liefert ein starkes kontinuierliches Spektrum. Bei stigmatischer Abbildung der Lichtquelle auf dem Spalt des Spektrographen tritt dieses als ein schmaler, scharf abgegrenzter Strich auf, aus dem die vom Untersuchungsmaterial herrührenden scharfen Spektrallinien klar herauswachsen (Abb. 42).

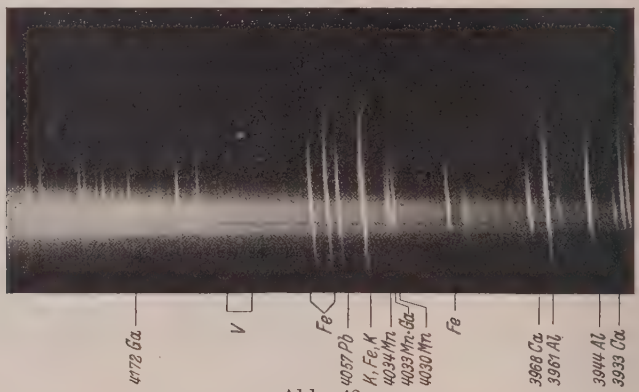


Abb. 42.
Roter Bauxit aus Dalmatien.
(Pulver-Flammenbogenaufnahme.)

Für quantitative Untersuchungen, bei denen man auf eine möglichst gleichmäßige Schwärzung der Spektrallinien achten muß, erwies sich extrafokale Abbildung der Lichtquelle als günstig. Man muß so einen kontinuierlichen Untergrund in Kauf nehmen, wird also vorteilhaft mit Spektrographen höherer Dispersion arbeiten. Wir benutzten den großen Quarzspektrographen von Fuess und einen 3-Prismen Glasspektrographen von Steinheil.

Das Metall, aus dem die Elektroden hergestellt werden, richtet sich nach den im Untersuchungsmaterial nachzuweisenden Elementen. Elektroden aus Ag, Al, Cu, Fe genügten für alle vorkommenden Untersuchungen. Im Zweifelsfalle wurden zwei Aufnahmen mit jeweils verschiedenem Elektrodenmaterial gemacht. Die Reinheit des Elektrodenmaterials ist ziemlich belanglos, da die Linien des Metalls der Elektroden nur sehr schwach angeregt werden; dies ist ein besonderer Vorteil dieser Methode. Wird die Anordnung auf dem Porzellanrohrhalter benutzt, so muß man

beachten, daß dieses stets Chrom enthält, das meist durch Streufunken auch im Spektrum erscheint; Quarzglas ist meist genügend metallfrei.

Die Methode hat eine hohe Nachweisempfindlichkeit. Sie diente uns u. a. z. B. zur Analyse von Bauxiten, in denen die in Tab. I angeführten Elemente nachgewiesen werden konnten. Die Zahl der Pluszeichen (+) entspricht einer rohen Intensitätsschätzung der verschiedenen Nachweislinien der Elemente.

Tabelle I.

				Qualitative Analysen von Bauxit aus			
				Dalmatien	Süd-Frankreich	Guyana	Istrien
Al	3944,0	**3961,5**	. . . . .	++++	++++	++++	++++
Ca	**4226,7**	. . . . .		++	+	+	+
Cr	3963,7	3983,9	**4254,3**				
	4289,7	4337,6	4339,5				
	4344,5	. . . . .		+++	+++	+++	+++
Cu	**3247,5**	3274,0	. . . . .	+++	++	++	+++
Fe	3969,3	4005,3	4045,8				
	4063,6	4071,7	4307,9				
	4325,7	**4383,5**	4404,8				
	u. v. a.	auch im U. V.		+++	+++	++	+++
Ga	**4172,1**	4033,0	. . . . .	++	++	++	++
K	**4044,2**	4047,2	. . . . .	++	+++	++	++
Mg	2795,5	2802,7	**2852,1** .	+	+	+	+
Mn	**4030,7**	4033,1	4034,5 .	+++	(+)	++	++
Na	3302,3	3302,9					
	5890,0	5895,9	. . . . .	++	++	++	++
Ni	3446,3	**3414,8**	3374,6				
	3393,0	u. v. a.	. . . . .	+	+++	—	++
Pb	3639,6	3683,5	**4057,8** .	+	++	+	+
Rb	**4201,8**	4215,6	. . . . .	++	+	+	—
Si	2506,9	**2516,1**	2519,2				
	2524,1	2528,5	2881,6 .	++	+++	+++	++
Ti	3349,0	3349,4	3361,2				
	3635,5	3642,7	3653,5				
	3981,8	3989,8	**3998,6** .	+	+	++	+
V	4109,8	**4111,8**	4116,7				
	4128,1	4379,2	4390,0				
	4594,1	. . . . .		++	++	+	+

Im Bleieinschmelzglas findet man das ganze Bleispektrum, in grünen und roten Gläsern Fe und Ni, im Kobaltglas Co. Der Materialverbrauch beträgt etwa 2–4 *mg*. Auch zur Analyse von Hölzern und gepreßtem Isoliermaterial auf Metallspuren wurde die Methode mit gutem Erfolg herangezogen.

Die Analysenempfindlichkeit wurde für das Blei geprüft. Zu diesem Zweck wurde eine Konzentrationsreihe von Graphit bis herab zu 10^{-6} % Pb durch Zugabe von verschiedenen Mengen von $Pb(NO_3)_2$-Lösungen hergestellt. Diese Mengen wurden auf Eisenelektroden mit 1 *mm* tiefer Bohrung gebracht und spektrographiert. Der Graphit selbst enthält eine Spur Pb. Bei Hinzufügen von 10^{-6} % Pb zeigt sich schon eine deutliche Intensitätssteigerung der Pb-Linie 4057,8.

Die Elektrodenfüllung betrug 0,113 *g*, hiervon wurden bei einer Spektralaufnahme 0,025 *g* verbraucht. Bei Zugrundelegung einer Konzentration von 10^{-6} % Pb errechnet sich eine Nachweisbarkeitsgrenze von $2{,}5 \cdot 10^{-10}$ *g* Pb.

Es ist selbstverständlich möglich, zur quantitativen Analyse die Methoden der homologen Linienpaare oder eine ihrer Modifikationen anzuwenden. Es besteht z. B. die Möglichkeit, durch Zugeben einer bekannten Menge irgend eines in der Analysensubstanz nicht enthaltenen Elementes Vergleichslinien zu schaffen. Ein Nachteil hierbei ist, daß der Gehalt von geringen, in der Analysensubstanz enthaltenen Beimengungen, deren Konzentration bestimmt werden soll, durch Zugeben einer Vergleichssubstanz verringert wird. Auch fällt es bei elementreichen Gesteinen u. U. schwer, Elemente zu finden, die nicht in der Analysensubstanz enthalten sind und deren Linien in der Nähe der zu vergleichenden liegen. Endlich ist es in manchen Fällen schwierig, das Untersuchungsmaterial genügend homogen mit einer Vergleichssubstanz zu durchmischen. Ein Weg, der zum Ziel führt, sei an dem Beispiel einer quantitativen Bleibestimmung in einem bituminösen Schiefer gezeigt.

b) Die quantitative spektralanalytische Bestimmung von Blei in schwedischem Uran-Kolm.

„Schwedischer Kolm", eine bituminöse schieferartige Kohle, enthält neben Uran etwas Blei. Auf Wunsch von Herrn Professor Hönigschmid wurde, da die chemische Aufschließung schwierig ist, zur Erlangung eines Anhalts über den Bleigehalt eine spektralanalytische Bestimmung desselben durchgeführt. Der pulverisierte Kolm wurde zunächst qualitativ in der Eisenelektrode nach Abb. 41 a (S. 397) analysiert. Es fanden sich mit großer Intensität die Linien von Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Si, schwächer die Linien von Pb, Na, K, Mn, Zn. Da somit keine eindeutig bestimmte Grundsubstanz vorlag, ein Hinzufügen einer bekannten Menge eines anderen Metalls wegen der geringen Bleikonzentration nicht in Frage kam, mußte versucht werden, ob eines der vorhandenen Elemente die Rolle der „Grundsubstanz" einnehmen kann. Hierfür wurde Fe gewählt, das in der Nähe der Pb-Linie 4058 geeignete Vergleichslinien besitzt, und zwar war Pb 4058 ungefähr intensitätsgleich mit Fe 4005 und 4147. Der Fe-Gehalt wurde nach der sonst für genauere quantitative Analysen nicht erlaubten Methode von A. de Gramont bestimmt. Zu

diesem Zweck wurden die Spektren von Gemengen von Graphit mit verschiedenen Prozentsätzen Eisen unter Verwendung von Kupferelektroden (nach Abb. 41 a, S. 397) auf einer Platte zusammen mit dem der Analysensubstanz aufgenommen. Den verschiedenen Fe-Konzentrationen entsprechen bestimmte Schwärzungen der Fe-Linien, welche mit dem Hartmannschen Photometer gemessen wurden. Durch Interpolation zwischen den verschiedenen Schwärzungen wurde in der bekannten Weise die Fe-Konzentration im Kolm bestimmt. Es ergaben sich 3 Gew.-% Fe bei einer Fehlergrenze von $\pm 10\%$.

Nun wurden Gemenge von Graphit mit 2,7, 3, 3,1 und 3,3 Gew.-% Eisen hergestellt und in gleicher Weise wie vorher, jedoch auf Eisenelektroden abgefunkt. Auf den Aufnahmen lassen sich jetzt keine Unterschiede in der Intensität der jetzt natürlich stärkeren Eisenlinien erkennen, während bei Verwendung von Cu-Elektroden ein deutlicher Intensitätsunterschied, z. B. zwischen 2,7 und 3,3% Eisen besteht. Durch Verwendung von Eisenelektroden wird die Intensität der Fe-Linie aus der Analysensubstanz so verstärkt, daß kleine Fe-Gehaltsschwankungen in ihr nicht mehr merkbar sind. Man kann also die Fe-Linien zum Intensitätsvergleich als „Grundsubstanzlinien" verwenden, also Linien eines Metalls, das nicht nur in der Analysensubstanz enthalten ist, sondern aus dem auch die Elektroden hergestellt sind. Bisher wurde das im allgemeinen als nicht zulässig angesehen. Unter Berücksichtigung folgender Bedingungen erscheint es aber doch als erlaubt. Es müssen die Belichtungszeiten bei Untersuchungsmaterial und Vergleichssubstanz genau gleich gehalten werden, und es muß, um über Schwankungen der Entladungsbedingungen während der Belichtung zu mitteln, für genügend lange Belichtungszeiten gesorgt werden. 2 Minuten erwiesen sich als ausreichend.

Abb. 43.
Unabhängigkeit der Intensität der Pb-Linien von der Art des Pb-Salzes.

Nachdem in der beschriebenen Weise für eine genügend genau definierte Vergleichssubstanz gesorgt war, wurden Gemenge Graphit + 3,1 Gew.-% Eisen mit verschiedenen Mengen von Bleinitratlösung verrührt; das Wasser wurde dann unter leichtem Erwärmen verdampft.

In diesen Graphit-Eisen-Bleigemengen war das Blei, wie durch zahlreiche Aufnahmen festgestellt wurde, vollkommen gleichmäßig verteilt.

Jetzt werden in den Spektren dieser Graphit-Eisen-Bleigemenge und denen des Kolms die Intensitätsverhältnisse der Eisenlinien 4005 und 4147 zu der Pb-Linie 4058 bestimmt. Bei einer Pb-Konzentration von 0.04%, bezogen auf 100 *g* Analysensubstanz, ist die Pb-Linie 4058 intensitätsgleich mit den genannten Eisenlinien.

Um sicher zu sein, daß das Analysenergebnis von der Form, in der das Blei im Kolm enthalten ist, unabhängig ist, wurden Graphit-Eisengemenge mit Pb, $PbCl_2$, $Pb(NO_3)_2$ und PbO_2 mit gleichen Mengen Pb, bezogen auf das Gesamtgewicht, hergestellt. Das Intensitätsverhältnis Pb : Fe ist unabhängig von der Art des Pb-Salzes und von der Belichtungszeit (Abb. 43, S. 401). Letzteres zeigt, daß auch keine fraktionierte Destillation von Pb eintritt. Da diese Erschwerung der quantitativen Analyse bei der Göttinger Gleichstrombogenmethode für gewisse Fälle bekannt ist, wurde unsere Flammenbogenmethode nochmals besonders in dieser Richtung geprüft. Von einem Graphit-Eisen-Gemenge mit 0.07% Pb wurden hintereinander vier Spektrogramme mit je 3 Minuten Belichtungszeit aufgenommen: Die Pb-Linien zeigen gegenüber den benachbarten Fe-Linien keine Intensitätsänderung.

II. Der qualitative und quantitative Nachweis kleinster Quecksilbermengen.

Die Bedeutung des Nachweises kleinster Quecksilbermengen für technische und biologische Zwecke war der Anlaß, die Eignung der verschiedenen elektrischen Anregungsmethoden für den spektralanalytischen Quecksilbernachweis zu prüfen.

Der Gehalt von Quecksilbersalzlösungen wurde entweder direkt untersucht, indem die Lösungen als Elektrode dienten, oder das Quecksilber wurde elektrolytisch angereichert. Zum Nachweis dient die Hg-Resonanzlinie 2537 ÅE, als Spektrograph ein kleiner Quarzapparat von Steinheil mit großer Lichtstärke, etwa f:5.

a) Der Hg-Nachweis aus Lösungen ohne Anreicherung.

Die Lösungen kommen in die große Lösungselektrode von W. Gerlach und E. Schweitzer[1]). Es ist darauf zu achten, daß die Lösungselektrode aus einem Material besteht, das edler ist als das in der Lösung nachzuweisende Metall. So wurde ein Pt-Teller auf der aus Messing hergestellten Lösungselektrode befestigt; die Hg-Lösung darf nicht zu lange darauf stehen bleiben, da sonst das Quecksilber an kleinen Verunreinigungen des Platins durch Bildung von Lokalelementen ausfällt. Auch muß der Rand des Pt-Tellers mit etwas Vaselin eingefettet werden, um das Auftreten von Kriechströmen zur Messingunterlage und dadurch

[1]) a. a. O. I, S. 33, 34.

bewirktes Ausfallen des Quecksilbers zu verhindern. Das Material der der Lösungselektrode gegenüberstehenden oberen Elektrode hat keinen grundsätzlichen Einfluß auf die Konzentrationsempfindlichkeit, doch wurde wegen seines hohen Schmelzpunktes Iridium verwendet. Es ist notwendig, für genügende Leitfähigkeit der äußerst verdünnten Hg-Lösungen $NaNO_3$ diesen zuzusetzen. Die $NaNO_3$-Konzentration kann ohne merkbaren Einfluß auf die Hg-Nachweisbarkeit in weiten Grenzen (3% bis zur Sättigung der Lösung) variieren. Die Versuche sind mit einer 5%igen $NaNO_3$-Lösung gemacht, bei mehr als 10% tritt starkes Spritzen in Funken auf.

Der normale kondensierte Funken[1]) ergab nur eine geringe Empfindlichkeit. Es ist ohne wesentlichen Unterschied, ob ein 50 Perioden-Wechselstrom-Funken, oder die Entladung eines mit unterbrochenem Gleichstrom betriebenen Induktoriums verwendet wurde. Die kleinste noch nachweisbare Konzentration beträgt 1.10^{-3} %. Durch Zuschalten von viel Selbstinduktion wird die Empfindlichkeit bis 5.10^{-4} gesteigert. Im gleichen Sinn wirkt Einschalten eines Ohmschen (Wasser-)Widerstandes.

Zum Hg-Nachweis werden benötigt: 4 *ccm* 5.10^{-4} %ige Lösung; hiervon werden verdampft 2 *ccm*. Nachweisempfindlichkeit: 2.10^{-5} *g* = $= 20\,\gamma$ Hg, in der Lichtquelle $1.10^{-5}\,\gamma$.

Die Hochfrequenzfunkenanordnung von Gerlach und Schweitzer[2]) liefert keine größere Empfindlichkeit als der kondensierte Funken, auch wenn der Hochfrequenzkreis durch die Entladung eines 500 Perioden-Resonanztransformators angeregt wurde.

Der Flammenbogen[3]) gab eine wesentliche höhere Nachweisempfindlichkeit. Da der Flammenbogen — wie sich u. a. aus der starken Erhitzung der Gegenelektrode ersehen läßt — eine äußerst heiße Entladung liefert, starke Erhitzung somit günstig für den Hg-Nachweis scheint, wurde eine Gasflamme in die Funkenstrecke gebracht. Das geschah dadurch, daß ein Lenardflämmchen neben der oberen Elektrode senkrecht auf die Lösung brennend angebracht wurde. Tatsächlich gelang durch diese Anordnung eine weitere kleinere Erhöhung der Empfindlichkeit[4]).

Zum Hg-Nachweis werden benötigt: 4 *ccm* 5.10^{-6} %ige Lösung; hiervon werden verdampft 2 *ccm*. Nachweisempfindlichkeit: 2.10^{-7} *g* = $0{,}2\,\gamma$ Hg, in der Lichtquelle $1.10^{-7}\,\gamma$.

Ein Gleichstromdauerbogen brennt, wenn die Lösung Anode ist,

[1]) a. a. O. I, S. 25 ff. — [2]) a. a. O. II, S. 9 ff. — [3]) a. a. O. II, S. 6 ff. — [4]) Fr. Gromann, Ztschrft. f. anorg. Chem. **180**, 257 (1929), kann mit kleinen Lösungsmengen nur $1{,}5\ 10^{-6}$ *g* Hg mit einer flammenbogenartigen Entladung nachweisen. Der Grund ist jedenfalls die geringere Lichtstärke des Spektrographen.

mit 220 Volt; dabei erreicht die Stromstärke wegen des hohen Widerstandes des Lösungsbogens nur 1 Amp. Ein großer Nachteil dieser Anordnungen ist der, daß die Linien der Gegenelektrode (Ir) immer sehr stark auftreten. Iridium ist bei 2537 Å E so linienreich, daß bei dem lichtstarken Apparat relativ kleiner Dispersion die Hg-Linie nicht von den Ir-Linien getrennt ist. Bei 10^{-4} % verstärkt die Hg-Linie noch erkennbar die an ihrer Stelle liegende Ir-Linie gegenüber den benachbarten Ir-Linien.

Zum Hg-Nachweis werden benötigt: 4 *ccm* 1.10^{-4} %ige Lösung; hiervon werden verdampft 3 *ccm*. Nachweisempfindlichkeit: 4.10^{-6} *g* = 4 γ Hg, in der Lichtquelle 3.10^{-6} γ.

Die Versuche mit dem Abreißbogen[1]) führten zu der gleichen Nachweisempfindlichkeit.

Schließlich wurde der kondensierte 500 Perioden-Wechselstromfunken eines maximal belasteten Boas-Resonanztransformators mit einer Kapazität von 3000 *cm* und einer Selbstinduktion von 0,05 Henry im Funkenkreis versucht. Die Entladung ähnelt dann dem Flammenbogen. Das Spektrum der Gegenlelektrode tritt vollständig zurück, das Spektrum der in der Lösung enthaltenen Substanzen wird „bogenähnlich". Die Temperatur der Gegenelektrode steigt auf etwa 2000° (Eisen und Platin als Gegenelektroden schmelzen, während Iridium nur hell glüht). Mit dieser Anordnung bekommt man bei 10^{-5} % eine deutlich stärkere Schwärzung der Hg-Linie als mit den oben beschriebenen Methoden. Eine Empfindlichkeitsgrenze läßt sich bei diesen noch kleineren Konzentrationen wegen der möglichen Verunreinigung der Luft durch Hg nicht angeben.

b) Der Hg-Nachweis aus Lösungen mit elektrolytischer Anreicherung.

Die Anreicherung des Quecksilbers aus verdünnten Lösungen ist durch elektrolytische Abscheidung ohne besondere Schwierigkeiten möglich. Walther Gerlach und E. Schweitzer[2]) untersuchten Quecksilber, das mit Strom elektrolytisch auf einer Zinnfolie niedergeschlagen und in diese hineindiffundiert war, mit der Hochfrequenzanordnung. Durch Vergleich der Hg-Linie mit den Sn-Linien ist mit dieser Methode eine quantitative Hg-Bestimmung möglich. In der vorliegenden Arbeit, bei der es auf die Erfassung der kleinsten Quecksilbermengen ankam, wurde nach E. Bayle und L. Amy[3]) das Quecksilber auf der Spitze eines isolierten Drahtes abgeschieden. Quecksilber fällt als sehr edles Metall auf Kupfer auf Grund der Spannungsreihe aus. Es wurde benutzt handelsüblicher 0,7 *mm* dicker Kupfer-Lackdraht, auf

[1]) a. a. O. II. — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **195**, 255 (1931); vergl. diese Ztschrft. **86**, 317 (1931). — [3]) Compt. rend. **185**, 268 (1927); vergl. diese Ztschrft. **77**, 131 (1929).

dessen durch das Abkneifen des Drahtes abisolierter Spitze sich das Quecksilber niederschlägt[1]). Der Quecksilberbelag wird in 20 Sekunden im kondensierten Funken verdampft.

Mit dieser Methode gelingt es, in 1 *ccm* einer 1.10^{-8} %igen Hg-Lösung das Quecksilber noch deutlich nachzuweisen, d. h. 1.10^{-10} *g* Hg sind spektralanalytisch noch erfaßbar. Es erwies sich als günstig, zu je 1 *ccm* zu elektrolysierender Lösung 1 Tropfen konz. Salpetersäure zuzugeben.

c) Der spektralanalytische Hg-Nachweis in der Zimmerluft.

Mit der Wasserstrahlpumpe wurde Zimmerluft 100 Stunden lang (insgesamt 250 *l*) in langsamem Strom durch 100 *ccm* destilliertes Wasser geperlt, das mit spektralanalytisch auf Hg-Freiheit geprüfter Salpetersäure angesäuert war. Das angesäuerte Wasser wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand in 3 *ccm* Wasser mit 1 Tropfen Salzsäure gelöst und die Lösung elektrolysiert. Die Aufnahme ergab eine Hg-Menge von 3.10^{-7} *g* Hg, d. h. in 1 *cbm* der Luft des betr. Zimmers ist 1 γ Hg enthalten[2]).

III. Die qualitative Spektralanalyse einiger Mineralwässer.

Zur spektralanalytischen Untersuchung von Mineralwässern wurde 1 *l*[3]) zur Trockne eingedampft; die Salze wurden durch Abrauchen mit Salzsäure in Chloride übergeführt. Es ergaben sich so je Quelle etwa 500 *mg* Trockensubstanz. Diese wurde bei Siedehitze in Lösung gebracht; die Lösung wurde bis zur Sättigung eingedampft und im Flammenbogen auf einem Platinteller heiß verfunkt. Durch die Entladung wird die Temperatur der Lösung dauernd so hoch gehalten, daß alles gelöst bleibt. Nach dem Ausschalten der Entladung und dem Erkalten der Analysensubstanz fällt ein Teil der darin gelösten Salze aus. Die Lösung wurde nun wieder zur Trockne eingedampft. Von diesem Salz wurde mit Silberelektroden mit Quarzrohr (Abb. 41a, S. 397) mit dem Flammenbogen eine Pulveranalyse gemacht.

Spektralanalytisch wurden außer den chemisch gefundenen Elementen noch nachgewiesen:

Josefsquelle: Cu, Nd, Sm, Gd, Ga, Nb, Co, Si
(Pr, Tb, Pb, Rb)

[1]) Else Riedl hat diese Methode zur Abscheidung von As, Sb, Te verwendet. Ztschrft. f. anorg. Chem. **209**, 356 (1932); vergl. diese Ztschrft. **96**, 427 (1934). — [2]) Vergl. die Arbeit über die Hg-Bestimmung in Zimmerluft auf optischem Weg von K. Müller und P. Pringsheim, Naturwissenschaften **18**, 364 (1930) und die Untersuchung von A. Stock, Ztschrft. f. anorg. Chem. **42**, 999 (1929); **47**, 641 (1934) u. a. — [3]) Vergl. L. Fresenius, diese Ztschrft. **86**, 182 (1931): Über die Bestimmung des Caesiums und Rubidiums, insbesondere in Mineralwässern. Zum qualitativen Nachweis mit dem kondensierten Funken wurden 25,2 *kg* Mineralwasser benötigt.

Antonsquelle: Li, Cu, La, Ce, Nd, Si, Pb, Co
(Rb, Cs, Ba, Y, Pr, Eu, Tb, Gd, Er, As, Sb, Nb, Ni)

Karlsquelle: Li, Pr, Sm, Gd, Ga, Si, Pb, Co
(Rb, Ba, Nd, Tb, Dy, Ho, Er, Nb).

Tabelle II.

Chemische Analyse (Bunsen) in 10^{-2} %, bezogen auf 100 Mineralwasser.

	Josephsquelle	Antonsquelle	Karlsquelle
K	0,45	1,0	0,35
Na	29,8	25,1	20,2
Ca	47,9	49,6	37,9
Sr	0,35	0,85	0,32
Mg	4,25	4,55	2,94
Fe	2,07	2,14	1,49
Mn	0,08	—	0,69
Al	0,69	0,01	0,03

Alle angegebenen Elemente sind sicher mit einer oder mehreren Linien allerdings geringer Intensität nachgewiesen. Wenn die Nachweislinien sehr schwach sind, so ist das Element in Klammern gesetzt. Die nach der chemischen Analyse in der Antonsquelle enthaltenen 10^{-5} % Aluminium wurden spektralanalytisch nicht beobachtet. Der Nachweis der seltenen Erden scheint für die Echtheitsprüfung brauchbar.

Für die Anregung und Anleitung zu dieser Arbeit bin ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Walther Gerlach, zu aufrichtigem Dank verpflichtet. Herrn Dr. Ruthardt danke ich für manchen Rat und stetes förderndes Interesse.

München, Physikalisches Institut der Universität.

Eine neue Bürette mit automatischer Nullpunktseinstellung.

Von

Josef Bitskei und Béla Bitskei.

[Eingegangen am 16. März 1936.]

Die von uns konstruierte automatische Bürette (Abb. 44, S. 407) besteht aus drei Hauptteilen: aus dem Bürettenrohr (a), aus der Füllbirne (b) und aus dem Füllrohr (c). Diese drei Bestandteile sind derart zusammengeschmolzen, daß Bürettenrohr und Füllrohr etwa 5—10 *cm* voneinander entfernt sind und die Füllbirne die Verbindung zwischen beiden herstellt. Zur Verstärkung und gleichzeitig zur Verminderung der

Zerbrechlichkeit dient noch die am unteren Teile des Bürettenrohres angeschmolzene Glasstange (d), welche den bei der Drehung des Bürettenhahnes auftretenden Druck übernimmt.

Das Bürettenrohr ist ein Schellbachrohr, dessen oberster Teil konisch zuläuft und am äußeren Rand scharf geschliffen und ein wenig abgeschmolzen ist, ebenso, wie die Winklersche[1]) Bürette. Es wird dadurch die Flüssigkeitsoberfläche reproduzierbar hergestellt.

Die Füllbirne ist trichterförmig und dient zur Vermittlung der Flüssigkeit zwischen Füllrohr und Bürette. Durch die in der Füllbirne erzeugte Niveauerhöhung oder -verminderung wird die Füllung der Bürette, bezw. der Rückfluß des Flüssigkeitsüberschusses in die Flasche (e) ermöglicht. Endlich kann die entleerte Flasche über die Füllbirne mit der Maßflüssigkeit neu gefüllt werden.

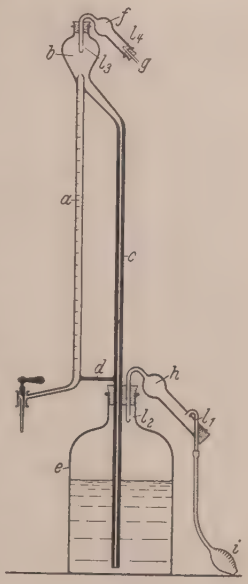


Abb. 44.

Das Füllrohr ist ein starkwandiges Glasrohr, welches durch seine Stärke und durch sein Gewicht den zwei obengenannten Bestandteilen als Stütze und der Flüssigkeit als Weg von der Flasche bis zur Füllbirne, bezw. Bürette dient. Endlich erübrigt sich — wie aus der Abb. 44 ersichtlich ist — die Anwendung eines besonderen Gestelles da das Füllrohr mittels eines Stopfens auf die Flasche aufgesetzt werden kann und so den ganzen Apparat trägt.

Die Flüssigkeit wird aus der Flasche in die Füllbirne durch gepreßte Luft gedrückt, welche durch Zusammendrücken des Preßballes (i) über das größere Chlorcalciumrohr (h), und zwar durch die größere Öffnung desselben (l_2) in den Luftraum der Flasche eindringt. Ein kleiner Teil der gepreßten Luft strömt durch die kleinere Öffnung (l_1) aus, wodurch der Überschuß der Maßflüssigkeit automatisch in die Flasche zurückgeführt wird. Der obere Teil der Füllbirne trägt ein kleineres Chlorcalciumrohr (f), welches mit einem Stopfen, in den ein kleines Rohr (g) reicht, versehen ist[2]).

Die entleerte Flasche kann man mit neuer Maßflüssigkeit über die Füllbirne neu auffüllen, ohne die ganze Bürette von der Flasche entfernen zu müssen.

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Nahrungs.- u. Genußm. **49**, 279 (1925); vergl. diese Ztschrft. **72**, 167 (1927). [2]) Durch die Öffnungen l_3 und l_4 strömt die in der Füllbirne enthaltene Luft nach außen.

Insofern die Natur der Maßflüssigkeit es erfordert, können die beiden Chlorcalciumröhren mit Chlorkalk, Natronkalk usw. gefüllt werden. Wenn aber keine besonderen Schutzmaßnahmen notwendig sind, kann man die Chlorcalciumröhren leer lassen oder mit Watte ausstopfen, um die in der Luft schwebenden festen Teilchen zurückzuhalten.

Budapest, März 1936.

Über eine volumetrische Methode zur Bestimmung des Selenocyans.

Von

G. Spacu und C. Gh. Macarovici.

Aus dem Laboratorium für anorganische und analytische Chemie der Universität zu Cluj, Rumänien.

[Eingegangen am 23. März 1936.]

In einer früheren Arbeit[1]) haben wir, als wir eine volumetrische Methode zur indirekten Bestimmung des Zinkes aufstellten, zum erstenmal gezeigt, daß die Rhodan-Ionen mit Silbernitrat in Gegenwart von Diphenylcarbazon[2]) mit der gleichen Genauigkeit titriert werden können wie nach der Methode von Volhard. In derselben Arbeit haben wir dann auch erwähnt, daß die Halogene Chlor, Brom und Jod nicht unter den gleichen Bedingungen mit $AgNO_3$ titriert werden können, weil in ihrer Gegenwart das violette Produkt, welches das Diphenylcarbazon mit dem Silber[3]) bildet, sich zersetzt, indem es mit Leichtigkeit reduziert wird, noch lange vor dem Abschluß der Fällungsreaktion der Halogen-Ionen.

In der vorliegenden Arbeit haben wir versucht, den Gebrauch von Diphenylcarbazon als Indikator auch auf den Fall der Titration von KSeCN mit $AgNO_3$ auszudehnen. Auch in diesem Falle wird, wie auch beim SCN-Ion, das Ende der Reaktion, das heißt der Augenblick, in dem alle SeCN-Ionen quantitativ in Form von AgSeCN ausgefallen sind, mit großer Genauigkeit durch das Auftreten der violetten Farbe angezeigt, welche von einer Verbindung des Diphenylcarbazons mit dem Silber herrührt, das zum Teil in Lösung bleibt, zum Teil aber von AgSeCN adsorbiert wird. Nach Beendigung der Titration, nachdem also der Endpunkt genau festgestellt werden konnte, verschwindet die violette

[1]) G. Spacu und C. Gh. Macarovici, Bul. Soc. Stiinte Cluj **8**, 129 (1934); vergl. diese Ztschrft. **103**, 218 (1935). — [2]) Das Diphenylcarbazon wurde ebenfalls als Indikator von J. V. Dubský und seinen Mitarbeitern zur mercurimetrischen Bestimmung der Halogene benutzt. Diese Ztschrft. **93**, 345 (1933). Mikrochemie **12**, 315 (1933); vergl. diese Ztschrft. **96**, 358 (1934). — [3]) P. Cazeneuve, Compt. rend. **130**, 1478 (1900); vergl. diese Ztschrft. **45**, 96 (1906). F. Feigl und A. F. Lederer, Monatsh. f. Chem. **45**, 63 (1924); vergl. diese Ztschrft. **77**, 344 (1929).

Farbe nach 3—4 Minuten wegen einer nachträglichen Zersetzung der gebildeten farbigen Silberverbindung.

Zur Titration geht man folgendermaßen vor: eine gewogene Menge von KSeCN löst man in 20—25 *ccm* Wasser oder, um dessen Hydrolyse einigermaßen zu verringern, in 20—25 *ccm* einer 20%igen KNO_3-Lösung. Dann fügt man 6—8 Tropfen einer 0,5%igen alkoholischen Diphenylcarbazonlösung hinzu und titriert mit einer 0,05 n-Silbernitratlösung bis zum Auftreten der violetten und beständigen Färbung. Während der Titration rührt man dauernd kräftig um, damit die violette Färbung, die sich nach jedem Tropfen der Silbernitratlösung bildet, rasch verschwindet so lange noch freie SeCN-Ionen vorhanden sind.

Die zur Durchführung dieser Titration nötigen Lösungen sind:

1. Eine titrierte 0,05 n-Silbernitratlösung.
2. Eine 0,5%ige alkoholische Diphenylcarbazonlösung.

Da das von uns verwendete Kaliumselenocyanid teilweise in Carbonat übergegangen war, haben wir vorher seinen Selengehalt gewichtsanalytisch festgestellt, nachdem wir es im Vakuum über P_2O_5 getrocknet hatten. Die Bestimmung wurde durchgeführt durch Fällung des Selens aus dem Kaliumselenocyanid mit verdünnter Salzsäure, wobei die folgenden Werte gefunden wurden.

0,2437 *g* KSeCN gaben 0,1264 *g* Se, entspr. 51,86% Se, also 94,50% KSeCN
0,3227 *g* „ „ 0,1674 *g* Se „ 51,87% Se „ 94,52% „

Die folgende Tabelle faßt die Ergebnisse der Titrationen von KSeCN mit 0,05 n-Silbernitratlösung in Gegenwart von Diphenylcarbazon als Indikator zusammen:

Tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse.

Nr.	Angewendet KSeCN *g*	Verbraucht 0,05 n-$AgNO_3$-Lösung *ccm*	Gefunden Se %	Gravimetrisch gefunden Se %	Volumetrisch gefunden KSeCN %	Gravimetrisch gefunden KSeCN %
1	0,1329	17,9	51,94	51,87	94,65	94,51
2	0,1526	20,55	51,93	„	94,64	„
3	0,0980	13,2	51,94	„	94,65	„
4	0,1394	18,73	51,82	„	94,43	„
5	0,1992	26,8	51,89	„	94,54	„
6	0,1897	25,5	51,84	„	94,46	„
7	0,1383	18,6	51,87	„	94,51	„
8	0,1678	22,55	51,83	„	94,44	„
9	0,1196	15,75	51,84	„	94,45	„
10	0,1344	17,72	51,90	„	94,56	„
11	0,1657	21,86	51,93	„	94,62	„
12	0,1613	21,26	51,88	„	94,53	„

Bei den beiden ersten und den zwei letzten Proben ist das Kaliumselenocyanid in Wasser, in den übrigen Fällen in einer 20%igen KNO_3-Lösung gelöst worden.

Der Titer der 0,05 n-$AgNO_3$-Lösung, die zur Titration der ersten acht in der Tabelle angeführten Proben benutzt wurde, war: 1 *ccm* = 0,008273 *g* $AgNO_3$. Bei den vier letzten Bestimmungen war der Titer der $AgNO_3$-Lösung 1 *ccm* = 0,008443 *g* $AgNO_3$. In beiden Fällen ist der Titer auf gravimetrischem Wege bestimmt worden.

Ein Vergleich der Ergebnisse, die auf dem von uns angegebenen titrimetrischen Wege erhalten worden sind, mit den auf gravimetrischem Wege erzielten, zeigt, daß eine vollkommene Übereinstimmung besteht, da der größte Fehler nur $\pm$ 0,20% beträgt.

Eine neue potentiometrische Methode für die Bestimmung von Selenocyaniden.

Von

Raluca Ripan-Tilici.

[Eingegangen am 7. März 1936.]

Die Selenocyanide verhalten sich gegen das Mercuri-Ion ähnlich wie die Halogenide und Pseudohalogenide.

Diese ihre Eigenschaft hat mich zu einer neuen potentiometrischen Methode geführt, die ich im folgenden mitteile.

Wenn eine Selenocyanidlösung mit einer Mercurisalzlösung titriert wird, entsteht beim Äquivalenzpunkt ein Potentialsprung. Der Potentialsprung ist klein bei einer $HgCl_2$-Lösung, etwa 3mal so groß, wenn eine Lösung von $Hg(ClO_4)_2$ — einem stark dissoziierten Salz — verwendet wird. Es ist also vorteilhaft, die Selenocyanide mit $Hg(ClO_4)_2$-Lösung potentiometrisch zu titrieren.

Die $Hg(ClO_4)_2$-Lösung wird nach I. M. Kolthoff[1]) hergestellt. Sie darf nicht sauer sein, sonst würde das Selen während der Titration ausgeschieden werden. Bis zur Ausfällung des Niederschlags nimmt das Potential sofort einen konstanten Wert an, von da an muß nach jedem Hinzufügen des Reagenses gewartet werden.

Die Methode ermöglicht eine schnelle und sehr genaue Bestimmung von Selenocyaniden. Als Indikator benutzt man einen mit Quecksilber überzogenen Platindraht, als Vergleichselektrode eine Kalomel-Normalelektrode.

---

[1]) Konduktometrische Titrationen, S. 65 (1923).

Tabelle I.
Titration von 0,09271 *g* KSeCN.

ccm $Hg(ClO_4)_2$-Lösg. T=0,008315 *g* Hg V	E Millivolt	$\frac{dE}{dV}$	
0	— 340		
3	175		
5	34		
7	— 18		
7,5	+ 9	250	
7,6	34	460	
7,7	80	2200	Max.
7,8	300	400	
7,9	340	100	
8,0	350		

Maximum bei 7,749 *ccm* $Hg(ClO_4)_2$-Lösung
Berechnet bei 7,75 *ccm* $Hg(ClO_4)_2$-Lösung

Tabelle II.
Titration von 0,09271 *g* KSeCN.

ccm $Hg(ClO_4)_2$-Lösg. T=0,008315 *g* Hg V	E Millivolt	$\frac{dE}{dV}$	
0	— 340		
3	175		
5	38		
7	— 7		
7,5	+ 1,4	261	
7,6	27,5	400	
7,7	67,5	2225	Max.
7,8	290	400	
7,9	330	150	
8	345		

Maximum bei 7,75 *ccm* $Hg(ClO_4)_2$-Lösung
Berechnet bei 7,75 *ccm* $Hg(ClO_4)_2$-Lösung

Tabelle III.
Titration von 0,08684 *g* KSeCN.

ccm $Hg(ClO_4)_2$-Lösg. T=0,008315 *g* Hg V	E Millivolt	$\frac{dE}{dV}$	
0	— 300		
3	— 130		
5	+ 1,5		
6	17		
7	55		
7,1	70	400	
7,2	110	2120	Max.
7,3	322	380	
7,4	360	200	
7,5	380	100	
7,6	390		

Maximum bei 7,249 *ccm* $Hg(ClO_4)_2$-Lösung
Berechnet bei 7,259 *ccm* $Hg(ClO_4)_2$-Lösung

Tabelle IV.
Titration von 0,08684 *g* KSeCN.

ccm $Hg(ClO_4)_2$-Lösg. T=0,008315 *g* Hg V	E Millivolt	$\frac{dE}{dV}$	
0	— 300		
3	— 130		
5	+ 1		
6	15		
7	55		
7,1	70	400	
7,2	110	2400	Max.
7,3	350	300	
7,4	380	200	
7,5	400	100	
7,6	410		

Maximum bei 7,248 *ccm* $Hg(ClO_4)_2$-Lösung
Berechnet bei 7,259 *ccm* $Hg(ClO_4)_2$-Lösung

Es ist vorteilhaft, daß die Ausscheidung des Quecksilbers in kurzer Zeit stattfindet, und zwar in 1—1½ Minuten. Der Potentialsprung gibt

die Bildung der Verbindung $Hg(SeCN)_2$ an, die in wäßriger Lösung teilweise unlöslich ist und sich als ein seidenglänzender, krystallinischer Niederschlag abscheidet. Im Anfang der Titration entstehen lösliche komplexe Verbindungen.

Der Titer der $Hg(ClO_4)_2$-Lösung wurde potentiometrisch[1]) mit KJ p. a. bestimmt, die Kontrollanalyse des Kaliumselenocyanids wurde mit $AgNO_3$-Lösung gleichfalls potentiometrisch[2]) ermittelt.

Die in den Tabellen angeführten Titrationen wurden mit einer von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt beschriebenen Kompensationsanordnung ausgeführt.

Die maßanalytische Bestimmung der Xylidinisomeren mit Bromid-Bromatlösung.

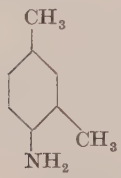
Von

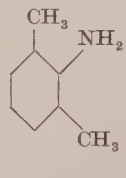
B. P. Fedorow und **A. A. Spryskow.**

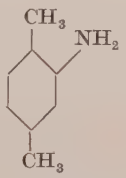
Mitteilung aus dem Laboratorium für Farbstoffchemie
des Chemisch-Technologischen Instituts zu Iwanowo.

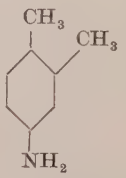
[Eingegangen am 11. März 1936.]

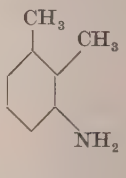
Durch Nitrieren von technischem Xylol, das aus drei Isomeren besteht (o, m, und p), erhält man fünf Nitroxylole, die gewöhnlich nicht getrennt und als Mischung reduziert werden. Das technisch so erhaltene Xylidin besteht aus:


m-4-Xylidin.


m-2-Xylidin.


p-Xylidin.


o-4-Xylidin.


o-3-Xylidin.

Das sechste aus der Zahl der möglichen Isomere — m-5-Xylidin — ist praktisch im technischen Gemisch der Xylidine nicht vorhanden.

Zur Ausscheidung der einzelnen Isomeren aus der Mischung ist eine ganze Reihe von verschiedenen Methoden vorgeschlagen worden, jedoch eignet sich keine derselben zur quantitativen Bestimmung der Isomeren in dem technischen Xylidin.

Für die Analyse des technischen Xylidins ist die Methode der Ausscheidung des m-4-Isomeren als Acetat mittels Essigsäure empfohlen worden[3]). Diese Methode hat jedoch folgende Nachteile:

---

[1]) Erich Müller, Die elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse, 4. Aufl., S. 111 (1926). — [2]) Raluca Ripan, diese Ztschrft. **94**, 331 (1933). — [3]) L. Limpach, D.R.P. 39947.

1. Beim Mischen mit Essigsäure bildet sich teilweise ein Acetylderivat des Xylidins, das mit dem Acetat ausgeschieden wird.

2. Zugleich mit dem m-4-Isomeren wird das o-4-Isomere ausgeschieden[1]).

3. Das niedergeschlagene Acetat kann nicht durch Auswaschen von der die übrigen Isomeren enthaltenden Mutterlauge getrennt werden.

Die erwähnten Nachteile sind so wesentlich, daß die Methode nicht als für die Analyse geeignet angesehen werden kann.

Die von H. Reinhardt[2]) vorgeschlagene Methode der Bromierung zur Anilinbestimmung versuchte W. Vaubel für die Bestimmung der Xylidine zu verwerten. Seinen Beobachtungen nach gibt m-4-Xylidin beim Bromieren mit Bromlauge Monobromxylidin; ohne experimentelle Prüfung, sondern nur auf Grund der Analogie mit anderen Aminen schloß Vaubel, daß auch m-2-Xylidin ein Monobromderivat ergeben muß, daß dagegen o-4-, o-3- und p-Xylidin Dibromderivate bilden werden. Er bromierte das aus dem Gemisch ausgeschiedene m-4-Xylidinacetat und fand darin eine große Menge von Acetylderivaten auch anderer, Dibromderivate bildender Isomeren. Die Methodik der Arbeit wurde von Vaubel nicht beschrieben. Dagegen zeigte er, daß die Versuche technische Mischungen zu bromieren, infolge von Oxydation zur Bildung eines roten Farbstoffes führten.

Die Methodik der Anilinbromierung in Bromwasserstoffsäurelösung mittels der Lösung einer Mischung von Kaliumbromid und Kaliumbromat ist nach Reinhardt noch von W. Schaposchnikow und B. Ssachnowsky[3]) ausgearbeitet worden, jedoch ist diese Methode für die Bromierung von Xylidin völlig unbrauchbar, da unter diesen Bedingungen, wie Vaubel gezeigt hat, eine Oxydation unter Bildung gefärbter Produkte stattfindet.

A. W. Francis und A. J. Hill[4]) titrierten mit der Bromid-Bromatlösung eine große Anzahl von Aminen und bestimmten die einzelnen Isomeren in der Mischung, wobei von ihnen empfohlen wurde, im Falle oxydierbarer Produkte, wie o- und m-Toluidine, Phenylendiamine u. a., die Temperatur auf 0^0 oder unter 0^0 herabzusetzen.

Experimenteller Teil.

Nachdem wir uns von der Unmöglichkeit der Xylidinbromierung unter den von den genannten Verfassern angegebenen Bedingungen überzeugt hatten, versuchten wir ein Lösungsmittel ausfindig zu machen, in dem keine Färbung stattfindet. Wäßrige Essigsäure-, Schwefelsäure-

[1]) W. Vaubel, diese Ztschrft. **36**, 285 (1897). — [2]) Chem. Ztg. **17**, 413 (1893); vergl. diese Ztschrft. **33**, 89 (1894). — [3]) Journ. Russ. Physical.-Chem. Ges. **35**, 72 (1903); vergl. diese Ztschrft. **44**, 150 (1905). — [4]) Journ. Americ. Chem. Soc. **46**, 2498 (1924).

und Salzsäurelösungen verschiedener Konzentrationen bei Temperaturen von 0 bis 60° gaben keine positiven Resultate. In mäßig konzentrierter Salzsäure (etwa 30%) findet keine Oxydation statt, aber auch die Bromierung geht so langsam vor sich, daß das Titrieren unmöglich wird.

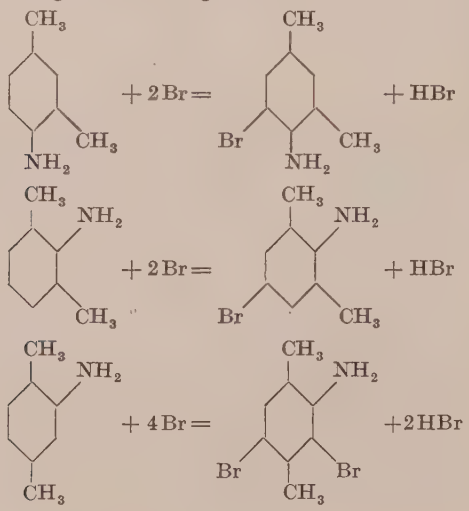
Ferner wurden eine Lösung von Chlorwasserstoff in Äther-Alkohol, alkoholische Salzsäure und schließlich eine Lösung von Chlorwasserstoff in Alkohol geprüft. Es erwies sich, daß quantitative Bestimmungen in alkoholischer Salzsäure befriedigende, in einer Lösung von Chlorwasserstoff in Alkohol, exakte Resultate liefern.

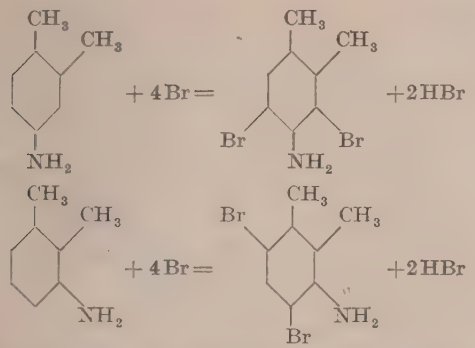
Wir bromierten in der alkoholischen Lösung von Chlorwasserstoff sämtliche Isomere, die ganz rein erhalten wurden, einzeln, und prüften die Schmelzpunkte ihrer Chlorwasserstoffsalze, ihrer Formylderivate und der freien Basen. Sie sind in der Tab. I angeführt.

Tabelle I.

Benennung der Isomeren	Schmelztemperatur auf Grund der Literaturangaben °C	Schmelztemperatur des gewonnenen Produktes °C
Chlorwasserstoffsalze des m-4-Xylidins	235	237
Chlorwasserstoffsalze des p-Xylidins . .	228	228
Formyl-m-2-Xylidin	165	165,5
Formyl-o-3-Xylidin	102	101
o-4-Xylidin.	49,52	48

Die Bromierung verläuft folgendermaßen:





d. h. sowohl m-4- als auch m-2-Isomere mit je einer freien o- und p-Stelle zur Aminogruppe bilden Monobromxylidine, während ein o-4-Isomeres mit zwei freien o-Stellen, ferner o-3- und p-Isomere mit je zwei freien ortho- oder para-Stellen zur Aminogruppe Dibromxylidine bilden.

Diese Methode ermöglicht also die Bestimmung der Summe der m-Isomeren und die Summe der übrigen drei Isomeren in der Mischung. Die Bromid-Bromatlösung wird hergestellt durch Auflösen von 19—20 *g* Kaliumbromat und 28—30 *g* Kaliumbromid in Wasser zu 1 *l*. Die Flasche ist mit einer Bürette verbunden, die Ablesungen auf 0,01 *ccm* gestattet. Der Titer dieser Lösung wird auf Thiosulfatlösung oder auf frisch destilliertes Anilin eingestellt. Zur letzteren Einstellung wird eine genaue Einwage von etwa 0,4 *g* Anilin in einem 100 *ccm*-Meßkolben in Wasser gelöst. Mit einer Pipette werden 10 *ccm* der Lösung entnommen, mit 50 *ccm* Wasser verdünnt, mit 5 *ccm* konz. Salzsäure versetzt und mit der Bromid-Bromatlösung bis zur Gelbfärbung titriert. Die Reaktion verläuft in zwei Phasen:

$$KBrO_3 + 5\,KBr + 6\,HCl = 6\,KCl + 3\,H_2O + 6\,Br$$
$$C_6H_5NH_2 + 6\,Br = C_6H_2Br_3NH_2 + 3\,HBr.$$

Der Titer der KBr-$KBrO_3$-Lösung ergibt sich aus der Gleichung:

$$T = \frac{s.167{,}02}{a.93{,}06.10},$$

in der s die Einwage an Anilin in *g*, a die Anzahl der beim Titrieren verbrauchten *ccm* der Bromid-Bromatlösung bedeuten.

Als Lösungsmittel verwendet man beim Titrieren 95%igen Alkohol (Vol.-%), den man mit Chlorwasserstoffgas bis zu einem Gehalt von 8 *g* in 100 *ccm* Lösung sättigt.

In einem Wägefläschchen werden 0,2—0,1 *g* Xylidin, entsprechend dem vermuteten Gehalt an m- und p-(o-)Isomeren, abgewogen; die Einwage wird mit 25 *ccm* der alkoholischen Chlorwasserstofflösung in einen 250 *ccm*-Meßkolben gespült. Die Lösung wird durch Eintauchen

des Kolbens in Eiswasser gekühlt und mit der Bromid-Bromatlösung titriert. Man titriert tropfenweise bis zur bleibenden intensiven Gelbfärbung, läßt dann, behufs bequemerer Ablesung, die Bromid-Bromatlösung bis zum nächsten Teilstrich der Bürette nachfließen und läßt den Kolben 10—15 Minuten in Eiswasser stehen. Darauf fügt man eine Lösung von 0,5 *g* Kaliumjodid in 20—25 *ccm* Wasser hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n-Thiosulfatlösung bis zu schwach gelber Färbung, worauf man den Kolben fast bis zum Halse mit Wasser füllt, 1 *ccm* Stärkelösung zufügt und mit Thiosulfatlösung zu Ende titriert. Von der Zahl der beim Titrieren verbrauchten *ccm* Bromid-Bromatlösung zieht man den mit Thiosulfat bestimmten Überschuß ab. Um das Verhältnis zwischen den beiden Lösungen festzustellen, fügt man zu 3 *ccm* der Bromid-Bromatlösung nach Verdünnen mit Wasser noch 5 *g* Kaliumjodid und 5 *ccm* konz. Salzsäure (D 1,19) zu und titriert mit Thiosulfatlösung.

Die Menge der o- und p-Isomeren beträgt in *g*:

$$S_2 = \frac{3.121{,}1.T_{KBrO_3}.a}{167{,}02} - s$$

oder in %%:

$$\frac{S_2.100}{S}$$

und des m-Isomeren in *g*:

$$S_1 = S - S_2$$

oder in %%:

$$\frac{S_1 . 100}{S},$$

wo s = die Einwage der zu analysierenden Mischung in *g*, a = die beim Titrieren verbrauchte Menge der Bromid-Bromatlösung in *ccm* beträgt.

Wenn man die Menge der Isomeren zu bestimmen hat, die als Salze sich in wäßriger Lösung befinden, wägt man eine Menge der Lösung ein, welche 0,1—0,2 *g* Xylidin enthält, und fügt zu jedem *g* des in der Lösung enthaltenen Wassers nachträglich 5 *ccm* der alkoholischen Lösung von Chlorwasserstoff hinzu und titriert dann mit der Bromid-Bromatlösung.

Man titriert in diesem Fall in einem geräumigeren Kolben, um vor dem Titrieren mit Thiosulfat mit einer entsprechend größeren Wassermenge verdünnen zu können (die etwa 10mal größer ist, als im Falle der Titrierung einer alkoholischen Lösung).

Die Methode wurde an künstlich hergestellten Mischungen geprüft, die aus chemisch reinen Isomeren bestanden. Die Versuchsergebnisse sind in Tab. II (S. 417) zusammengestellt.

Außer den oben angeführten Beispielen ist die Methode im Laufe der Arbeit an über 50 Versuchen mit künstlichen Mischungen von Xylidinisomeren geprüft worden.

Tabelle II.

Versuchs-Nr.	Angewendet				Summe		Gefunden		Fehler
	m-4-Xylidin	m-2-Xylidin	p-Xylidin	o-4-Xylidin	m-4- und m-2-Xylidin	o-4- und p-Xylidin	m-4- und m-2-Xylidin	o-4- und p-Xylidin	%
1	0,1070 *g*	—	0,0436 *g*	—	0,1070 *g*	0,0436 *g*	0,1073 *g*	0,0433 *g*	
	71,0 %	—	29,0 %	—	71,0 %	29,0 %	71,2 %	28,8 %	0,2
2	0,0552 *g*	0,0394 *g*	0,0300 *g*	0,0167 *g*	0,0946 *g*	0,0467 *g*	0,0948 *g*	0,0465 *g*	
	39,1 %	27,9 %	21,2 %	11,8 %	67,0 %	33,0 %	67,1 %	39,9 %	0,1
3	0,0658 *g*	0,0100 *g*	0,0477 *g*	0,0136 *g*	0,0758 *g*	0,0613 *g*	0,0760 *g*	0,0611 *g*	
	47,9 %	7,3 %	34,9 %	9,9 %	55,2 %	44,8 %	55,4 %	44,6 %	0,2
4	0,0987 *g*	0,0110 *g*	0,0313 *g*	0,0053 *g*	0,1097 *g*	0,0366 *g*	0,1093 *g*	0,0370 *g*	
	67,5 %	7,5 %	21,4 %	3,6 %	75,0 %	25,0 %	74,7 %	25,3 %	0,3
5	0,1211 *g*	0,0075 *g*	0,0219 *g*		0,1286 *g*	0,0219 *g*	0,1285 *g*	0,0220 *g*	
	80,5 %	5,0 %	14,5 %	—	85,5 %	14,5 %	85,4 %	14,6 %	0,1

Der Chlorwasserstoff wird aus chemisch reiner Schwefelsäure und chemisch reiner Salzsäure oder Kochsalz hergestellt.

Von allen fünf Isomeren ist m-4-Xylidin am leichtesten oxydierbar und verlangt daher die Einhaltung des oben angegebenen Verhältnisses zwischen Alkohol und Chlorwasserstoff. Dagegen ist p-Xylidin am beständigsten und läßt sich sogar in einer Mischung aus Alkohol, Wasser und konz. Salzsäure vorzüglich titrieren.

Sehr beständig ist auch m-2-Xylidin. In Tab. III führen wir noch Versuchtitrierungen in anderen Medien an. Unter den dort angegebenen Bedingungen kann man p- und m-2-Xylidin sehr gut titrieren, m-4-Xylidin dagegen wesentlich schlechter als unter den früher erwähnten Bedingungen. Titriert wurde bis zur Gelbfärbung der Lösung.

Tabelle III.

Benennung der Isomeren	Angewendet g	Gefunden g	Fehler %	Verhältnis der Teile in der titrierten Lösung: Wasser	Alkohol	HCl (D 1,18)	Es entsteht Bromderivat
m-4-Xylidin	0,2511	0,2503	0,3	—	5	3	Mono-
m-2-Xylidin	0,2760	0,2758	0,1	—	2	1	„
p-Xylidin	0,2265	0,2270	0,2	1	1	2	Di-
o-4-Xylidin	0,0755	0,0757	0,3	—	2	1	„
o-3-Xylidin	0,0823	0,0827	0,5	—	2	1	„

Zum Schluß führen wir in Tab. IV noch die Ergebnisse der Bestimmungen von zwei verschiedenen Proben technischer Xylidingemische an, die vorher getrocknet und destilliert worden sind. Das Resultat der Bestimmung von o- und p-Isomeren schließt eine geringe Menge von in dem technischen Gemisch anwesenden Aminoäthylbenzol ein, das ebenfalls ein Dibromderivat bildet.

Tabelle IV.

Nr. der Proben	Versuch 1		Versuch 2	
	m-Isomere %	o- und p-Isomere %	m-Isomere %	o- und p-Isomere %
1	62,53	37,47	62,54	37,46
2	60,17	39,83	60,13	39,87

Eine spezifische Reaktion auf Wismut durch Bildung von Wismutoxydul.

Von

N. A. Tananaeff[1]).

Analytisches Laboratorium des Kiewer Industrie-Instituts.

[Eingegangen am 30. März 1936.]

Der Nachweis von Wismut durch Reduktion zu metallischem Wismut mit Zinnchlorür in alkalischer Lösung gehört zu den empfindlichsten Reaktionen, da er es gestattet, das Wismut noch in 1 *ccm* einer 0,001 n-Lösung nachzuweisen. Da sich auf diese Weise aber auch $Ag^{\cdot}$, $Hg^{\cdot}$ und $Hg^{\cdot\cdot}$ nachweisen lassen, so war es wünschenswert, ein Reduktionsmittel zu finden, das wohl $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$ genügend reduziert, dabei aber $Ag^{\cdot}$, $Hg^{\cdot}$ und $Hg^{\cdot\cdot}$ unverändert läßt.

Als ein solches Reduktionsmittel erschien mir das komplexe Ion $Mn(CN)_6''''$ oder, mit anderen Worten, eine Lösung von Mangansalz in einem Überschuß von Kaliumcyanidlösung am geeignetsten. Das komplexe Ion $Mn(CN)_6''''$ wird bekanntlich leicht zu $Mn(CN)_6'''$ oxydiert. Da das Wismut-Ion keine Cyanverbindungen bildet, läßt sich seine Reduktion zu metallischem Wismut leicht erreichen, während die beständigeren komplexen Ionen $Ag(CN)_2'$ und $Hg(CN)_4''$ sich in derselben Zeit schwer reduzieren lassen. Der nachfolgende Versuch bestätigt diese Vermutung. Wenn man ein Manganosalz mit einem Überschuß von KCN behandelt und dann eine mäßig konzentrierte Lösung eines Wismutsalzes zusetzt, so fällt ein schwarzer Niederschlag aus, der in der Farbe mit dem durch die Reduktion von Wismut mit Zinnchlorür in alkalischer Lösung erhaltenen Niederschlag gleich ist, während unter den genannten Bedingungen kein anderes Ion eine analoge Fällung gibt. Mithin ist die Oxydation von $Mn(CN)_6''''$ zu $Mn(CN)_6'''$ eine für Wismut spezifische Reaktion. Eine nähere Untersuchung des gefällten schwarzen Niederschlags zeigt jedoch bald, daß er mit metallischem Wismut nicht identisch ist, denn der frisch gefällte Niederschlag ist nicht nur in Mineralsäuren, sondern auch in Essigsäure löslich. Läßt man den Niederschlag in der Lösung längere Zeit stehen, so wird er allmählich heller; besonders schnell (nach 10—15 Minuten) tritt dieses Hellerwerden ein, wenn man den Niederschlag auf einem Filter sammelt und mit heißem Wasser auswäscht.

Legt man den durch Dekantieren gut ausgewaschenen Niederschlag (bis das Waschwasser alkalifrei ist) auf rotes Lackmuspapier, so wird dieses gebläut.

Bringt man jedoch auf denselben Niederschlag, nachdem er hell geworden, feuchtes rotes Lackmuspapier, so wird dieses nicht mehr gebläut.

[1]) Aus dem Russischen übersetzt von W. Dehio.

Genau ebenso verhält sich auch Ferrohydroxyd: In feuchtem Zustande bläut dasselbe rotes Lackmuspapier, jedoch im Verlauf der Zeit, wenn es sich oxydiert, verliert es diese Fähigkeit.

Erwähnenswert ist auch noch, daß der Wismutniederschlag nach längerem Stehenlassen und teilweisem Hellerwerden sich nicht mehr in Essigsäure, Salzsäure und auch nicht in Schwefelsäure löst.

Auf Grund dieser Eigenschaften ist anzunehmen, daß der gebildete schwarze Niederschlag aus Wismutoxydul[1]) besteht, das man nach folgender Gleichung erhält:

$$Mn(CN)_6'''' + Bi''' + 2\ OH' = Mn(CN)_6''' + BiO + H_2O.$$

Mit der Zeit tritt dann die Reaktion: $3\ BiO = Bi_2O_3 + Bi$ auf und das gebildete Wismut löst sich nicht mehr in Salzsäure und Schwefelsäure.

Wenn auch die Reduktion des Wismuts alkalische Reaktion erfordert, so muß die Oxydation von $Mn(CN)_6''''$ zu $Mn(CN)_6'''$ leicht in saurer Lösung vor sich gehen (ebenso wie die Oxydation von $Fe(CN)_6''''$ zu $Fe(CN)_6'''$), da sie mit dem Verlust einer negativen Potenz verbunden ist. Löst man Wismutnitrat in Wasser und gibt genau so viel Salpetersäure hinzu, als gerade zu seiner Lösung erforderlich ist, so erhält man nach Zugabe von $Mn(CN)_6''''$ kein Wismutoxydul, denn es fällt ein weißer Niederschlag (Wismuthydroxyd) aus, welcher sich erst beim Kochen allmählich bräunt. Gibt man jedoch mehr Salpetersäure (1:9) hinzu, als gerade zur Lösung des Wismutnitrats erforderlich ist, so fällt sofort ein schwarzer Niederschlag aus oder die Lösung wird dunkler.

Wendet man Wismutchlorür an, so muß natürlich mit Salzsäure (1:9) angesäuert werden.

Auf diese Weise läßt sich Wismut noch in 1 *ccm* einer 0,001 n-Lösung nachweisen, wobei allerdings keine Fällung, sondern eine Schwärzung der Lösung eintritt, die sich am besten erkennen läßt, wenn man von oben in das Reagensglas hineinsieht.

Zur Herstellung des Reagenses auf Wismut bereitet man sich eine gesättigte Kaliumcyanidlösung, verdünnt sie mit Wasser auf das 2—3fache Volumen und setzt so lange eine 10%ige Lösung eines Manganosalzes zu, bis sich der entstehende dunkelgrüne Niederschlag nur noch schwer löst. Die letzte Trübung verschwindet erst nach 5—10 Sekunden langem Schütteln. Ein derartig hergestelltes Reagens läßt sich in gut verschlossener Flasche mehrere Tage aufbewahren, jedoch ist es besser, es stets frisch herzustellen.

[1]) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., System-Nr. 19, S. 107 (1927) gibt eine große Literatur an, die die Beschreibung von Wismutoxydul beleuchtet. Jedoch ist nirgends ein Hinweis auf die von mir beschriebene Reaktion zu finden und außerdem wird nur die Bildung von Wismutoxydul zusammen mit anderen Produkten beschrieben, während die obige Reaktion es gestattet, das Präparat leicht in beliebigen Mengen zu erhalten.

Zur Erklärung des chemischen Vorgangs, der bei der Bildung des Wismutoxyduls vor sich geht, ist noch hinzuzufügen, daß das Filtrat vom Niederschlag bei Zerlegung mit Essigsäure Benzidinpapier bläut, während eine frisch bereitete Lösung von Mangano-Ion in KCN im Augenblick der Zerlegung des Komplexes mit Säure diese Bläuung des Benzidinpapiers nicht hervorruft. Wir haben es also hier mit einer Oxydation des 2wertigen Mangans zu einer höheren Stufe zu tun.

Dasselbe sehen wir bei Behandlung einer Lösung des komplexen Ions mit Permanganat: Das zugefügte Permanganat entfärbt sich augenblicklich[1]) und man erhält eine farblose Lösung, die im Augenblick der Zersetzung mit Essigsäure Benzidinpapier bläut.

Ich werde mich noch weiter mit der genaueren Untersuchung des schwarzen Niederschlags und seiner Eigenschaften beschäftigen, ebenso mit der Untersuchung der bei der Oxydation des Cyankomplexes entstehenden Produkte.

Gang zum Nachweis von Wismut.

Man füllt ein Reagensglas etwa zu $^1/_4$—$^1/_3$ mit dem Reagens und läßt an der Wand des geneigten Glases ein wenig von der zu untersuchenden Flüssigkeit einfließen, die etwa 1:10 freie Säure (Salzsäure oder Salpetersäure) enthält. Ist Wismut in der Lösung enthalten, so bildet sich an der Berührungsstelle der Flüssigkeiten ein dunkler Ring. Beim Umschwenken bildet sich bei Gegenwart von viel Wismut ein schwarzer Niederschlag oder bei geringen Mengen eine Schwärzung der Lösung. Andere Kationen stören bei dieser Reaktion nicht.

Hat man eine Schmelze zu untersuchen, so behandelt man sie mit Salpetersäure und setzt die erhaltene Lösung tropfenweise dem Reagens zu. Schmelzen, die Antimon und Zinn enthalten, geben bei der Behandlung mit Salpetersäure Niederschläge, die man sich absetzen läßt; mit der trüben Lösung verfährt man dann wie oben.

Zum Nachweis von Spuren Wismut in Kupfer löst man 1—2 *g* Metall in Salpetersäure, fügt zu der Lösung 1—2 Tropfen einer n-Ferrichloridlösung und darauf einen Überschuß an konz. Ammoniak zu und verdünnt, wenn nötig, mit Wasser. Die Lösung filtriert man durch ein nicht zu großes Filter, wäscht 1—2mal mit Wasser aus, feuchtet das Filter dann mit Salzsäure (1:1) an und wäscht mit kleinen Mengen Wasser nach. Dieses Filtrat prüft man dann in der beschriebenen Weise auf Wismut.

Zum Nachweis nach der Tüpfelmethode gibt man nacheinander zuerst 1 Tropfen des Reagenses, dann 1 Tropfen (0,01 *ccm*) der zu unter-

[1]) Die Entfärbung des Permanganats durch Reduktion durch CN' zu erklären, ist nicht möglich, denn das Kaliumcyanid färbt sich in dieser Konzentration schon durch 1 Tropfen einer konz. Permanganatlösung grün, d. h. es reduziert anfangs nur bis zur sechsten Wertigkeitsstufe.

suchenden Lösung und zum Schluß noch 1 Tropfen des Reagenses auf das Papier. Bei Gegenwart von Wismut erscheint auf dem Papier ein schwarzer Fleck, der infolge der Oxydation schnell verschwindet.

Empfindlichkeit: 0,01 *mg* in 0,01 *ccm*.

Zusammenfassung.

1. Durch Einwirkung von $Mn(CN)_6''''$ auf die zu untersuchende Lösung läßt sich Wismut als Oxydul nachweisen.

2. Andere in der Lösung anwesende Kationen stören die Reaktion nicht.

3. Die neue Reaktion gestattet den Nachweis von Wismut in 1 *ccm* einer 0,001 n-Lösung.

4. Mittels der Tüpfelmethode kann man noch 0,01 *mg* Wismut in 0,01 *ccm* nachweisen.

5. Die beschriebene Reaktion gestattet es, Wismutoxydul leicht in größeren Mengen herzustellen, und zwar frei von allen Beimengungen, die seine Identifizierung stören.

Über die potentiometrische Bestimmung von Cerosalzen mit Ferrocyanid.

Von

J. A. Atanasiu.

[Eingegangen am 16. Mai 1936.]

Unter diesem Titel hat P. Spacu[1]) in dieser Zeitschrift eine Mitteilung veröffentlicht, in der er meine im Jahre 1926 erschienene Arbeit[2]) wieder aufnimmt.

P. Spacu, der die Titration ebenfalls in 30%iger alkoholischer Lösung nach meinen Angaben ausführt, ändert meine Methode in dem Sinne ab, daß er bei Zimmertemperatur arbeitet, die Titration umgekehrt durch Einbringen der Cerosalz-Lösung in die $K_4Fe(CN)_6$-Lösung vornimmt und eine $Ce(NO_3)_3$-Lösung, an Stelle der von mir gebrauchten $CeCl_3$-Lösung, im Beisein von KNO_3 verwendet.

Aus den Ausführungen von P. Spacu ergibt sich, daß der von ihm erhaltene Potentialsprung im Äquivalenzpunkt nur 132 Millivolt ausmacht, während ich Potentialsprünge von 192 Millivolt hatte. Ebenso erscheint der Umschlagspunkt viel langsamer, und man muß darauf nach seinen eigenen Angaben einige Minuten warten, während bei Anwendung meiner Methode bei 70° C der Potentialsprung im Äquivalenzpunkt sich sofort einstellt, was vom praktischen Standpunkt aus sehr wichtig ist.

[1]) Diese Ztschrft. **104**, 119 (1936). — [2]) Journ. Chim. Phys. **23**, 501 (1926).

Was das Hinzufügen von KNO_3 betrifft, so habe ich selbst[1]) angegeben, daß bei Anwesenheit von Kalium-Ionen der Umschlagspunkt viel ausgeprägter ist. Unter den von mir eingehaltenen normalen Titrationsbedingungen, bei denen ich das Reagens $K_4Fe(CN)_6$ den im Titrationsgefäß befindlichen überschüssigen Cero-Ionen zuführte, ist die Anwesenheit des Kalium-Ions vorteilhaft, aber nicht unbedingt notwendig.

Die Verwendung von $Ce(NO_3)_3$- oder $CeCl_3$-Lösungen ist im vorliegenden Fall ohne Bedeutung, weil durch Ausfällung des Cers mit $K_4Fe(CN)_6$ in der Lösung KNO_3, bezw. KCl zurückbleibt, welche beide als starke Elektrolyte den Titrationsgang in gleichem Sinne beeinflussen.

Übrigens ist der Grund, der Spacu bestimmt hat, meine Arbeit wieder aufzunehmen, nach seinen eigenen Worten, eine Bemerkung von Erich Müller[2]) in der dieser unter anderem ausführt, daß die Bildung des Niederschlags der oben erwähnten Zusammensetzung von so vielen Einzelheiten abhängt, daß eine allgemein anwendbare Methode nicht vorzuliegen scheint.

In Wirklichkeit beziehen sich die Zeilen Erich Müllers nicht auf meine oben erwähnte Mitteilung[3]), sondern, wie selbst aus seinem Zitat ersichtlich ist, auf eine andere, von mir veröffentlichte Arbeit[4]), in der ich mich mit der Bestimmung der Salze von **La**, **Th** und UO_2 und derjenigen an Gemischen der Salze von **La**, **Ce** und **Th** mit $K_4Fe(CN)_6$ befasse. — Erich Müller gibt in einer sehr gekürzten Zusammenfassung meine Schlußfolgerungen in dieser Veröffentlichung wieder und bezieht sich nur auf die oben erwähnten Bestimmungen und auf keinen Fall auf die von P. Spacu angeführte Mitteilung.

Bukarest, Chemisch-technisches Institut der Universität.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

P. Haas. H. Brückner.

Mikrochemie[5]). Physikalische und physikochemische Methoden und Apparate. Ph. Gross und H. Steiner[6]) bestimmen die Zusammensetzung von Gasgemischen durch Wärmeleitfähigkeit, insbesondere zur Gehaltsbestimmung von Wasserstoff an schwerem Wasserstoff. *Prinzip*[7]): Ein Draht wird in der

[1]) a. a. O. S. 504 u. 505. — [2]) Die elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse, 5. Aufl., S. 155 (1932). — [3]) a. a. O. — [4]) Bullet. Chim. pura applicata Bukarest **30**, 50, 77 (1928); vergl. diese Ztschrft. **86**, 261 (1931). — [5]) Fortsetzung des Berichtes in Heft 7/8 dieses Bandes. Vergl. diese Ztschrft. **105**, 291 (1936). — [6]) Mikrochemie **17**, 43 (1935). — [7]) A. Schleiermacher, Wiedemanns Ann. der Phys. **34**, 623 (1888).

Gasprobe elektrisch geheizt. Im stationären Zustand muß die in der Zeiteinheit zugeführte Wärmemenge gleich der abgeleiteten sein: $I^2 w = \lambda k (T_2 - T_1) + s$. (I = Stärke des Heizstroms, w = Widerstand des Heizdrahtes, λ = Wärmeleitungskoeffizient, $T_2 - T_1$ = Temperaturdifferenz zwischen Draht und Wand, k = von Form und Dimensionen des Apparates abhängige Konstante, s = Strahlungsverlust.) Apparatur (Abb. 45): a = Wollastondraht, 0,015 *mm* dick, 10 *cm* lang (etwa 60 Ohm), ist in einem Kupferröhrchen b (lichte Weite 3 *mm*) axial befestigt. An den Enden von b sind Röhrchen aus Jenaer Einschmelzglas mit Schliffen aufgekittet, a ist in dem einen der Röhrchen unter Zwischenschaltung eines dickeren Pt-Drahtes eingeschmolzen, am anderen Ende ist a an der Wolframspirale einer Glühlampe (c) befestigt, die mit einem im Glas direkt verschmolzenen, dickeren Pt-Draht verbunden ist. Parallel zu c liegt ein feiner, ungespannter Ag-Draht d, der die Pt-Drähte leitend verbindet. Im Rohrzweig e befindet sich ein Cu-Draht, der die Verbindung mit dem zweiten

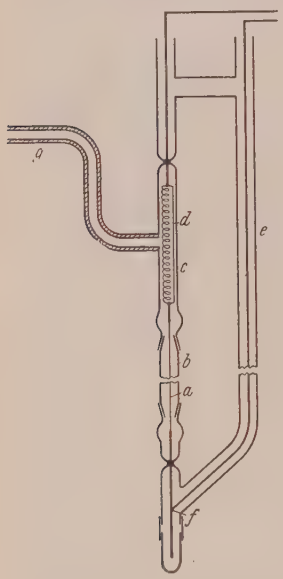


Abb. 45.

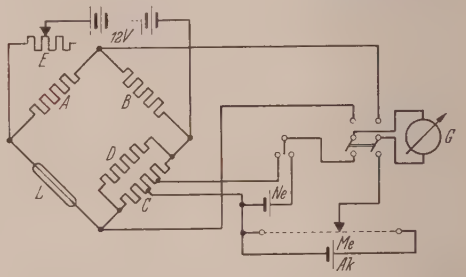


Abb. 46.

Ende des Heizdrahtes bildet und bei f mit diesem verlötet ist. Die Lötstelle ist durch Schlauchstück mit Glaskappe geschützt. Capillare g führt die Probegase zu oder ab. Die Zelle befindet sich in einem Dewargefäß mit Eiswasser, das durch einen Luftstrom gerührt wird. — *Schaltung* (Abb. 46): Batterie von 6 Akkumulatoren mittlerer Stärke. Zelle L ist ein Teil der Wheatstoneschen Brücke A, B, C, L. A, B = bekannte fixe Widerstände. C = Stöpselwiderstand; parallel geschaltet: Hochohmiger Stöpselwiderstand D. Heizstromänderung durch vorgeschalteten Schieberwiderstand E. Spannungsmessung mittels Kompensationsapparates (Me = Meßdraht, Ne = Normalelement, Ak = 2 V-Akkumulator). Widerstands- und Spannungsmessung durch dasselbe Galvanometer G als Nullinstrument. — *Ausführung:* Der Draht, dessen Widerstand bei Badtemperatur T_1 gemessen worden war, wird auf T_2 geheizt, welche Temperatur aus seinem Heizwiderstand berechnet wird. Ändert man nun die Zusammensetzung des

Gases, so wird der Heizstrom so lange variiert, bis der Heizdraht denselben Widerstand (dieselbe Temperatur) zeigt. Aus dem gemessenen Heizstrom läßt sich die Wärmeleitfähigkeit, bezw. die Zusammensetzung des Gases berechnen, bezw. aus Eichkurven ablesen. Die Wärmeleitfähigkeit ist, von Drucken von einigen *mm* Hg an aufwärts, druckunabhängig. Praktisch beträgt bei der Methode von A. Schleiermacher[1]) und dem von den Verfassern gewählten Wert $(T_2-T_1) = 30^0$ die Druckunabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit zwischen 200 und 300 *mm* Hg noch 0,08% je *mm* Hg (Empirisch eichen!). — Genauigkeit 0,5% bei Gasmengen von weniger als 0,2 *ccm*, umgerechnet auf Atmosphärendruck.

J. Harand[2]) bestimmt die kritische Temperatur von Mikrosubstanzmengen. *Apparatur* (Abb. 47): Heizblock, ähnlich dem von H. Rassow[3]). Eine Aluminiumkugel von 56 *mm* Durchmesser hat eine lotrechte Bohrung A (1 *mm* Durchmesser) für die Versuchscapillare, seitlich im Abstand von 3 *mm* davon eine 7 *mm*-Bohrung B für das Thermometer. Beide Bohrungen sind 32 *mm* lang. Durch die ganze Länge der Kugel ist ein wagrechter Schaukanal C (5 *mm* hoch, 1 *mm* breit) gebohrt. — Elektrische Widerstandsheizung, Gleichstrom 150 V. Die Heizkörper D sind zwei Halbkugelschalen aus einer Mischung von zwei Teilen Ton und einem Teil Chamotte, in die Heizspiralen eingebettet sind. Temperaturregelung durch Parallel- und Hintereinanderschaltung der beiden Heizkörper und durch Regulierwiderstand. Den Bohrungen der Al-Kugel entsprechende Löcher sind ausgespart. D trägt außen eine 6 *mm* dicke Asbestpapierschicht E, darüber liegt eine polierte Blechhülle F. Diese trägt eine Capillarenzange[4]). Die Kugel ist um die Achse von C um 180° drehbar. Der Meniskus wird mit dem Schlierenmikroskop nach F. Emich[5]) beobachtet, aber mit waagrechtem Beleuchtungs- und Tubusspalt. — Temperaturmessung mit in $^1/_5$ Grade geteilten Anschützthermometern. Fadenkorrektur nach E. Berl und A. Kullmann[6]). Eichung durch F. P.-Bestimmungen von Substanzen in weitem F. P.-Bereich. Kontrolle mittels eines Heizbades: Ein mit Paraffinöl gefülltes Jenaer Becherglas ist mit einem Asbestmantel umgeben, in dem zwei gegenüberliegende Fenster von 1 *qcm* ausgeschnitten sind. Die entsprechenden Stellen der Glaswände sind zur schlierenmikroskopischen Beobachtung

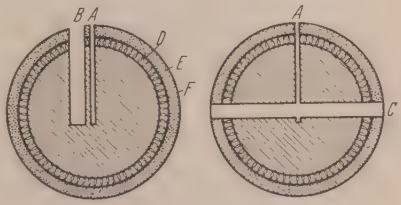


Abb. 47.

[1]) Wiedemanns Ann. der Phys. **34**, 623 (1888). — [2]) Monatsh. f. Chem. **65**, 153 (1935) und Sitzungsber. d. Akad. Wissensch. Wien, Math.-naturw. Kl. Abt. IIb **143**, 505 (1935). — [3]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **114**, 117 (1920); dort älteres Schrifttum. — [4]) F. Emich, Mikrochemisches Praktikum, 2. Aufl., S. 86 (1931). — [5]) Monatsh. f. Chem. **50**, 269 (1928); Sitzungsber. d. Akad. Wissensch. Wien, IIb, **137**, 745 (1928); vergl. diese Ztschrft. **77**, 134 (1929). — [6]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **60**, 815 (1927); vergl. diese Ztschrft. **74**, 120 (1928).

plangeschliffen[1]). — Für gewöhnlichen Laboratoriumsgebrauch genügen Becherglas, Rührer und Lupe. Zwischen Versuchsröhrchen[2]) und Lichtquelle ist eine horizontale Spaltblende von etwa 2 *mm* angebracht. — *Prinzip:* Beobachtung des Meniskus zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase beim Verschwinden oder Wiedererscheinen[3]). — 1. *Füllung der Capillaren für Heizblockversuche:* Aus einer Capillare von 2 *mm* lichter Weite wird eine solche von 0,1—0,05 *mm* lichter Weite und 0,03—0,05 *mm* Wandstärke ausgezogen. An zwei Stellen im Abstand von etwa 5 *mm* zieht man die Capillare über dem Mikroflämmchen sehr fein aus. Man füllt die Flüssigkeit ein. Ist die Capillare mehr als zu $^1/_3$ voll, so nähert man ihr feines Ende dem Flämmchen. Die Flüssigkeit rückt weg und man schmelzt im Mikroflämmchen ab. Man zentrifugiert die Flüssigkeit in den abgeschmolzenen Teil der Capillare und schmelzt das andere Ende in einem Flämmchen ab (Länge 5—8 *mm* für 0,1—0,05 *mg* Substanz). Nun wird das eine Ende einer Capillare von etwa 0,8 *mm* Durchmesser und 12 *cm* Länge bis zum Erweichen erhitzt und das Versuchsröhrchen mit einer Pinzette darangesteckt (Abb. 48). 2. *Füllung von bei Zimmertemperatur gasförmigen Stoffen,* modifiziert nach F. Emich[4]). Das Röhrchen wird wie oben an einem Halter befestigt. Vorher kühlt man es mit flüssiger Luft (Abb. 48). — *Bestimmung:* Zuerst im Heizblock. Röhrchen richtigen Füllungsgrades (Meniskus in der Mitte) werden zur Kontrolle im Bad beobachtet. Man erhitzt bis zu ungefähr 10° unterhalb der kritischen Temperatur rasch, dann wird die Temperatur um 1°/Min. gesteigert. Jedes Röhrchen wird 2—3mal beobachtet. *Bild im Schlierenmikroskop* (Abbildungen im Original): Allmähliche Ausdehnung der Flüssigkeit; Verflachen und Undeutlicherwerden des Meniskus in der Nähe des kritischen Punktes nebst heftigem Sieden der Flüssigkeit und Aufsteigen von Schlieren in den Dampfraum. 0,2° vor dem Verschwinden wird der Meniskus eben, verbreitert sich zu einem dunklen Nebelband, das sich von den Capillarenseiten her einschnürt und allmählich verschwindet. Es bleibt eine helle Zone zurück, die ohne merkliche Temperatursteigerung rasch verschwindet[5]). Beim Abkühlen tritt stets bei etwas höherer Temperatur, als der Meniskus

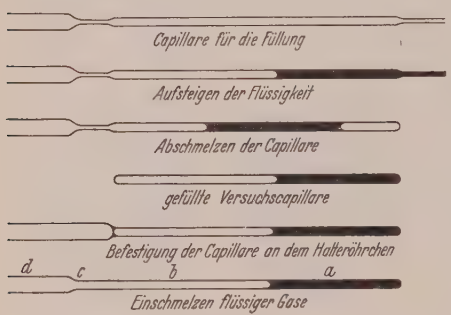


Abb. 48.

[1]) Bei P. Haack, Wien IX., Garelligasse 4. — [2]) 0,3—0,5 *mm* l. W., 0,05—0,08 *mm* Wandstärke, 5—8 *mm* lang. — [3]) Siehe Z. Klemensiewicz, Kritische Größen, in Arthur Stähler, Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie III, 1. Hälfte, S. 193 (1913). — [4]) Mikrochemisches Praktikum, 2. Aufl., S. 13 (1931). — [5]) Siehe K. Wesendonck, Ztschrft. f. physik. Chem. **15**, 262 (1894).

verschwindet, Kondensation ein. Fall 1: Das Röhrchen wird von feinsten Tröpfchen erfüllt, aus denen sich der Meniskus bildet. Fall 2: Dort, wo der Meniskus verschwunden ist, bildet sich ein schwacher Nebel, darauf sofort der Meniskus.

So wurden die kritischen Temperaturen von Äthyläther und Chlorderivaten des Methans bestimmt. Letzteres ermöglichte die Nachprüfung der Formel von M. Prud'homme[1]) für Chlorderivate der Paraffinreihe und die Berechnung der kritischen Temperatur des Methans. — Bestimmungen der kritischen Temperaturen von n-, i- und technischem Butan ergaben, daß man mit Hilfe der kritischen Temperatur einen bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Stoff ohne Verlust und Veränderung identifizieren und seinen Reinheitsgrad feststellen kann. — Der Einfluß von Verunreinigungen auf die kritische Temperatur[2]) wurde durch Bestimmungen an Chloroform-Tetrachlorkohlenstoff, bezw. Benzol-Toluol-Gemischen verfolgt. Harand schlägt die Methode zur Bestimmung der kritischen Temperatur des schweren Wassers vor. — Bestimmung mit „Leitfähigkeitswasser"[3]): Ein Quarzrohr von etwa 1,5 *mm* lichter Weite wird in der Sauerstoffgebläseflamme zu Capillaren ausgezogen, die wie oben gefüllt und mit geschmolzenem Silberchlorid am Halter befestigt werden.

F. Emich schrieb zu dieser Arbeit ein Nachwort, das sehr viel Anregung gibt.

Die Mikromethode zur Bestimmung des schweren Wassers von P. Goldfinger und L. Scheepers[4]) besteht in einer Bestimmung der Schwebetemperatur eines Schwimmers nach G. N. Lewis und R. T. Mc Donald[5]). Sind d_0 die Dichte des Schwimmers, d_t und D_t die Dichten des gewöhnlichen und des schweren Wassers, x der Gehalt an letzterem über den Normalwert hinaus, so ist $(1-x)d_t + xD_t = d_0$, also $x = \frac{d_0 - d_t}{D_t - d_t}$.

Apparatur: Zwiebelförmiger Schwimmer aus Pyrexglas, 3—5 *mm* lang und 0,5—1 *mm* breit (Selbstherstellung, Justierung. Skizze im Original). — Ausführung: Man bringt den Schwimmer in eine auf -180^0 gekühlte Meßeprouvette und destilliert in diese das Wasser aus einem Schliffkölbchen über, das vorher seinerseits auf -180^0 gekühlt und auf 10^{-4} *mm* Hg evakuiert worden ist. Das Kühlbad wird durch ein Wassergefäß ersetzt, das eine Heiz-, eine Kühlvorrichtung, einen Rührer und ein Thermometer aufweist. Man hält die Temperatur einige Minuten konstant und liest mit einer Lupe ab. Steigt der Schwimmer bei t_1 und fällt er bei t_2, so verkleinert man die Temperaturspanne bis zum Mindestwert ($t_2 - t_1 = 0{,}1 - 0{,}2^0$ in 1—2 Minuten). Dann ist die Schwebetemperatur

[1]) Journ. de Chim. physique **18**, 307 (1920). — [2]) Siehe R. Knietsch, Ann. der Chem. **259**, 116 (1890); G. C. Schmidt, Ann. der Chem. **266**, 275 (1891); R. Pictet und M. Altschul, Ztschrft. f. physik. Chem. **16**, 18 (1895). — [3]) Ostwald-Luther, Hand- u. Hilfsbuch zur Ausführung physikalisch-chemischer Messungen, 4. Aufl., S. 533 (1925). — [4]) Compt. rend. **198**, 1916 (1934). — [5]) Journ. of Chem. Physics **1**, 341 (1933); weitere Lit. im Original.

$\frac{t_1 + t_2}{2}$. In 0,1—0,2 *ccm* Wasser sind einige Tausendteile an schwerem Wasser auffindbar.

In einer umfassenden Arbeit bestimmen H. J. Emeléus, F. W. James, A. King, T. G. Pearson, R. H. Purcell und H. V. A. Briscoe[1]) das Isotopenverhältnis im Wasserstoff durch genaue Dichtevergleiche an über 70 Wasserproben natürlichen und technischen Ursprungs. Als Grundlage diente ein aus Londoner Leitungswasser bereitetes reines Wasser. Für 0,000001 der üblichen Dichteeinheit wird die Bezeichnung 1 γd eingeführt. Der Fehler der Bestimmungen beträgt $\pm 2 \times 10^{-7}$ *g/ccm* = 0,2 γd.

Reinigung der Proben: a) Filtrieren von suspendierten Stoffen. b) Destillieren. c) Kochen unter Rückfluß mit $KMnO_4$-Überschuß, gewöhnlich mit Na_2O_2-Zusatz, bei Gegenwart von organischen Basen mit H_2SO_4. d) Abdestillieren vom Permanganat. e) Wiederholung von c und d, bis keine weitere $KMnO_4$-Reduktion mehr bemerkbar ist. f) Destillieren von bis zu 500 *ccm* der Probe im O_2-Strom durch CuO (aus Cu-Draht hergestellt), das im elektrischen Quarzrohrofen auf 800° erhitzt ist (Zeichnung und Beschreibung des Apparates im Original). g) Kochen unter Rückfluß mit kleiner Menge $KMnO_4$ und KOH. h) Abdestillieren vom Permanganat. i) Redestillieren durch eine Zerstäubungsfalle eigener Bauart in einem Pyrexapparat mit Schliffen. j) Entfernen gelöster Gase durch Kochen im Vakuum. (Bei b, d, h, i werden kleine Anfangs- und Endfraktionen verworfen). Die Operationen c, d, e, g, h werden in einem besonderen Apparat ausgeführt (Einzelheiten und Zeichnung im Original). *Sonderbehandlung einiger Stoffe:* Aus Milch wird zuerst das Casein mit Schwefelsäure gefällt; Blut wird zuerst mit $KMnO_4$ und H_3PO_4 oxydiert. f ist bei allen Proben unbedingt anzuwenden. Alle Reinigungsapparaturen sind aus Pyrexglas oder Quarz. Schlifflose Verbindungen erhielten Zinnfolieneinlage. Glas- und Quarzgefäße wurden mit heißer Chrom-Salpetersäure entfettet, dann mindestens 24 Stunden mit konz. Salpetersäure bei 100° extrahiert, gründlich mit frisch destilliertem Wasser gespült und über einem Dampfentwickler (Zeichnung im Original) gedämpft, bei 110° in einem nur diesem Zweck dienenden Trockenschrank getrocknet und sofort benutzt. Die Destillate (in Pyrex-Erlenmeyerkolben) werden durch Zinnfolienkappen geschützt. Manchmal (bei Wasser aus Pflanzen- oder Tiermaterial) mußten vier aufeinanderfolgende Destillationen f ausgeführt werden.

Apparate für die Dichtebestimmungen nach der Schwebemethode[2]): 1. Cylindrischer Schwimmer, 75 *mm* lang, 4 *mm* Durchmesser, aus 4 *mm*-Quarzrohr hergestellt, mit Ring am Oberende. 2. Schwebegefäße (Abbildung im Original): Große Proberöhren. Ihre Schliffstopfen dienen gleichzeitig als Tropfenfänger für Operation j.

[1]) Journ. of Chem. Soc. (London) 1934, S. 1207. — [2]) L. Dufour, Compt. rend. **54**, 1079 (1862); Th. W. Richards und J. W. Shipley, Journ. Americ. Chem. Soc. **34**, 599 (1912); **36**, 1 (1914); vergl. diese Ztschrft. **55**, 582 (1916). Th. W. Richards und G. W. Harris, Journ. Americ. Chem. Soc. **38**, 1000 (1916).

Pyrex- und resistentes Jenaerglas. Reinigung wie oben, vor jedem weiteren Gebrauch, nur vom Kochen mit Salpetersäure angefangen. 3. In $0{,}02^0$ geteilte Hg-Thermometer (Calderara, London), Bereich 12—22°, mit Vergrößerung auf $\pm 0{,}001^0$ ablesbar. Zwei oder mehr unabhängige Beobachter. Bei jeder Beobachtung wurden drei Thermometer benutzt. Kontrolle durch Pt-Widerstandsthermometer, verbunden mit Differenzbrücke von F. E. Smith und Galvanometer. 4. Thermostat von 20 *l* Inhalt, auf $\pm 0{,}001^0$ einstellbar.

Ausführung: Das wie oben gereinigte Probengefäß wird mit drei kleinen Anteilen der Probe ausgespült, dann mit 150 *ccm* der Probe beschickt; nach Verbindung mit einer Wasserstrahlpumpe wird durch 3 Minuten langes Kochen entgast. — Nun bringt man den Schwimmer in das Wasser, setzt das Thermometer mit zinnfoliebedecktem Stöpsel ein, taucht das Gefäß bis auf einige *cm* unterhalb seiner Mündung in (4) und läßt es so bis zur Erreichung der Badtemperatur. Man rührt vorsichtig mit dem Thermometer. Schwimmerbeobachtung mit Kathetometerfernrohr (mit in 0,001 *mm* geteiltem Leitzmikrometerokular) (Abbildung im Original). Innerhalb einer Temperaturspanne von etwa $0{,}1^0$ steht die Schwimmergeschwindigkeit in streng linearer Beziehung zur Abweichung von der wahren Schwebetemperatur. Unter den Versuchsbedingungen läßt sich die wahre Schwebetemperatur durch Beobachtung der Schwimmergeschwindigkeit bei jeder benachbarten Temperatur bestimmen und dann das entsprechende, von einem Diagramm (Original) abgelesene Temperaturinkrement algebraisch addieren. Für jede Schwebetemperatur wurden mindestens drei Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen so gemacht, daß die Schwimmergeschwindigkeit 1 *mm* in 80 Sekunden niemals überschritt. Die durch die Temperaturablesung gegebene Genauigkeitsgrenze wird durch Mittelbildung niedriger. Drei Bestimmungen in 1 Stunde. „Klebt" der Schwimmer[1]), so wird er mit dem Thermometer sanft um die Wand gerollt. Entgegen Th. W. Richards und G. W. Harris[1]) wurde gefunden, daß gelöste Gase die Schwebetemperaturen beeinflussen[2]). In üblicher Weise bereitetes „Leitfähigkeitswasser" zeigte immer geringere Dichte als sein Ursprungswasser: daher ist es als Standard ungeeignet (zahlreiche Tabellen im Original).

E. Schally und F. Nagl[3]) berichten über „D-Schlieren", die beim Mischen von Flüssigkeiten gleichen Brechungsvermögens entstehen. Sie betrachten Flüssigkeiten als gleichbrechend, wenn der Unterschied ihrer Brechungsindices kleiner als 0,001, also durch

[1]) Siehe Th. W. Richards und G. W. Harris, a. a. O.; P. L. Robinson und H. C. Smith, Journ. of Chem. Soc. (London) 1926, S. 1273. — [2]) Bestätigung der Befunde von W. Marek, Wiedemanns Ann. der Phys. [2] **44**, 171 (1891). J. Chappuis, Trav. Bur. Int. S. 14 (1910). O. E. Frivold, Physik. Ztschrft. **24**, 86 (1923). — [3]) Monatsh. f. Chem. **64**, 385 (1934) und Sitzungsber. d. Akad. Wissensch. Wien, Math.-nat. Kl., Abt. IIb, **143**, 299 (1934). Siehe F. Emich, Monatsh. f. Chem. **50**, 269 (1928); vergl. diese Ztschrft. **77**, 134 (1929); Monatsh. f. Chem. **53/54**, 312 (1929). H. Alber und Maria von Renzenberg, diese Ztschrft. **86**, 114 (1931). H. Alber, diese Ztschrft. **90**, 87 (1932). E. Schally, Monatsh. f. Chem. **58**, 399 (1931).

Abberefraktometer nicht mehr feststellbar ist — und verfolgen die Veränderungen der D-Schlieren, wenn sich Brechungsunterschiede zwischen Fließ- und Standprobe ausbilden.

I. Wäßrige Lösungen. Von einem Stoff A wird eine wäßrige Lösung L_A von einer Konzentration hergestellt, die $n_D^{20} = 1{,}3380$ entspricht; desgleichen von Stoff B eine wäßrige Lösung L_B von gleichem Abbewert wie L_A. Außerdem werden von B die Lösungen L_B^1, L_B^2 .... bereitet, die sich in bestimmtem Intervall ihres Brechungsindex von L_A (demnach auch von L_B) entfernen. Nun läßt man L_A bei Betrachtung mit dem Schlierenmikroskop mit L_B zusammenfließen, dann mit stärker oder schwächer brechenden Lösungen von B. A und B geben miteinander D-Schlieren. — Versuche mit dem System Natriumnitrat-Glucose (Ausströmspitze der Capillare von 0,1 *mm* lichter Weite): Nur bei gleichem Wert für n_D^{20} sind reine D-Schlieren sichtbar. Sie verändern sich, wenn die beiden Lösungen nicht mehr gleichbrechend sind. Bei allen untersuchten Stoffen treten Schlieren mit dritter innerer Schattierung immer dann auf, wenn der rascher diffundierende Stoff [DH-DH-Schlieren[1]) in der Fließprobe] in der stärker brechenden Lösung vorliegt. Befindet sich aber der langsamer diffundierende Stoff in der stärker brechenden Lösung, dann ist die dritte Schattierung nicht mehr zu sehen. — Dieselben Ergebnisse wurden bei den Systemen $MgCl_2$-KCl, $NaNO_3$-KCl, $NaNO_3$-$MgSO_4$, Harnstoff-Mannit, Glucose-Thioharnstoff, Glucose-Erythrit erzielt (Bildertafeln im Original).

II. Lösungen in organischen Stoffen. 1. Das Lösungsmittel soll a) chemisch indifferent sein, b) seinen Brechungsexponenten mit zunehmender Konzentration genügend stark ändern, c) nicht zu flüchtig sein. Es ist zu beachten, ob das Brechungsvermögen der Lösung eines Stoffes mit steigender Konzentration steigt oder fällt. Letzteres (entgegengesetzte Schlierenschattierung wie beim Steigen) tritt bei höheren Fettsäuren in CS_2-Lösung ein. 2. Beleuchtung mit Na-Licht (oder weißes Lampenlicht mit Farbfiltern). 3. Es werden a) Benzol, Pyridin, Naphthalin, Chinolin, Diphenyl in CCl_4 zu gleich stark lichtbrechenden Lösungen von $n_D^{20} = 1{,}4668$ gelöst. Nach der Schattierung der erhaltenen D-Schlieren ordnen sich diese Stoffe in obenerwähnter Reihenfolge. Jedes Reihenglied gibt, als Fließprobe gelöst, zu jedem folgenden Glied (Standprobe) zugesetzt, DH-DH-Schlieren. Diese Schlierenreihe enthält die Stoffe nach ihrer Molekülgröße geordnet, wie bei einigen Alkoholen und Kohlenhydraten in wäßriger Lösung. b) Von Nitrobenzol, p-NO_2-Toluol, o-NO_2-Phenol, m-Dinitrobenzol, 2,4-Dinitrotoluol werden in Benzol gleich stark lichtbrechende Lösungen von $n_D^{19} = 1{,}5070$ bereitet und bei Betrachtung im Schlierenmikroskop paarweise zusammenfließen gelassen. Ordnet man diese Stoffe nach der D-Schlierenschattierung wie bei a), so erhält man obige Reihe, nach der Molekülgröße geordnet (abgesehen von p-NO_2-Toluol und o-NO_2-Phenol, die nur einen kleinen Unterschied zeigen). In a und b sind ähnlich gebaute Stoffe, manchmal

[1]) D = dunkel, H = hell.

Homologe, enthalten. c) Beim Zusammenfließen gleichbrechender Lösungen von Isomeren (auch Stereoisomeren) aus derselben Klasse konnten bisher keine oder nur sehr schwache D-Schlieren beobachtet werden. d) Von Anilin, Benzamid, Nitrobenzol, Phenylharnstoff, Thymol, Diphenyl und m-Brombenzoesäure (nach der Molekulargröße geordnet) werden in Propylalkohol gleichbrechende Lösungen bereitet ($n_D^0 = 1{,}3930$), die im Schlierenmikroskop paarweise in allen Kombinationen verglichen werden. Die Reihe ist nicht nach den Molekülgrößen geordnet. Ähnliche Ergebnisse werden mit Äthyl-, Isopropylalkohol und Pyridin als Lösungsmitteln erreicht.

Die Ergebnisse der anorganischen und organischen Versuchsreihen weisen darauf hin, daß zwischen zwei stark lichtbrechenden Lösungen stets dann D-Schlieren zu erwarten sind, wenn die beiden gelösten Stoffe verschiedenes Diffusionsvermögen besitzen[1]).

Mineralanalyse. Mittels Standardlösungen von Pb-, Th-, Fe-, Al-, U-, Ca-, Mg-Salzen und eines Gemisches seltener Erden kontrollierten F. Hecht und H. Krafft-Ebing[2]) den von Hecht und Mitarbeitern angegebenen Mikroanalysengang der Uraninite. Trennungen wurden an Gemischen ausgeführt, die die fraglichen Ionen in einem Verhältnis enthielten, wie es in den Mineralien vorkommt. SiO_2 wurde nicht berücksichtigt. Bei diesen Versuchen, bezüglich derer wir aufs Original verweisen, ergaben sich folgende Verbesserungen des Analysenganges: 1. Die „Rückstandsmethode" zur Bleibestimmung [F. Hecht und W. Reich-Rohrwig[2])] wurde durch die Filtration des Bleisulfats mittels Pt-Filters, Trocknen bei 110^0 und Glühen bei 600^0 im elektrischen Ofen ersetzt. Man erhält so richtigere Pb-Werte. 2. Einige Änderungen der Hydroxylamintrennung. 3. Die im Filtrat von der Oxalatfällung (I. Fraktion) enthaltenen geringen Mengen seltener Erden werden, wie folgt, erfaßt: Das Filtrat wird in einem Porzellantiegel fast eingetrocknet, dann werden 8—10 Tropfen Perhydrol und 0,3—0,4 *ccm* konz. Salzsäure zugesetzt; der Tiegel wird bis zum Aufhören der Gasentwicklung mit Stielkugel bedeckt. Nach Eindampfen wird der Rückstand in einem Trockenschrank bei 200^0 erhitzt. Der Rückstand wird mit einigen Tropfen Salzsäure, dann einige Male mit etwas Salpetersäure abgeraucht. Die mit 1 Tropfen Salpetersäure versetzte Lösung des Rückstandes wird in einen samt Filter gewogenen Pt-Tiegel übergesaugt; nach Einengen auf etwa 2 *ccm* wird mit je 10 Tropfen kalt gesättigter Oxalsäure- und Ammonoxalatlösung gefällt. Filtrieren, Glühen, Wägen („Seltene Erden, III. Fraktion"). 4. Der Rückstand des von Oxalsäure und Ammonsalzen befreiten

[1]) Achtung: Wenn gleich brechende Lösungen organischer Stoffe zusammenfließen, treten (infolge von Wärmetönungen und demnach Brechungsänderungen) gelegentlich D-schlierenähnliche doppelt schattierte Schlieren auf, die aber beim Gegenversuch zum Unterschied von echten D-Schlieren keine umgekehrte Schattierung zeigen. — [2]) Mikrochemie **15**, 39 (1934); vergl. auch diese Ztschrft. **102**, 81 (1935). Siehe F. Hecht, Mikrochemie **10**, 45 (1931); **12**, 193 (1932); vergl. diese Ztschrft. **94**, 141, 142 (1933). F. Hecht und W. Reich-Rohrwig, Mikrochemie **12**, 281 (1933); vergl. diese Ztschrft. **96**, 370 (1934).

Filtrates von obiger Fällung wird in Salzsäure gelöst, mit Oxin + Ammonacetat heiß gefällt: (Fe + Al)-Oxin. Nach Abstumpfen der Essigsäure wird filtriert, bei 110—115° getrocknet und gewogen. Die essigsaure Lösung des Niederschlages wird eingedampft, der Rückstand auf 180 bis 200° erhitzt, mit Oxalsäure schwach geglüht und in Salzsäure gelöst. Nun wird das Eisen unter Weinsäure- und NH_3-Zusatz als Sulfid gefällt [siehe Hecht und Reich-Rohrwig[1])] und die salzsaure Lösung des Sulfids in einem gewogenen Jenaer Mikrofilterbecher mit Oxinacetat-Ammonacetat gefällt: Fe-Oxin. Differenz von der (Fe + Al)-Fällung = Al-Oxin. Variante: Die Eisessiglösung der Oxinsumme kann auch in gewogenem Pt-Tiegel eingedampft, verglüht und der Rückstand mit Pyrosulfat aufgeschlossen werden. H_2S fällt aus saurer Lösung Pt-Sulfid. In dessen Filtrat FeS-Fällung wie oben. 5. Uran: Der Eindampfrückstand der Nitrate von U, Ca, Mg (nach der letzten Hydroxylaminzerstörung) soll in 2 Tropfen Salpetersäure und etwas heißem Wasser gelöst werden. Bei der Oxinfällung muß die Konzentration an freier Essigsäure unter 2% bleiben. Salzsäure und Salpetersäure (Merck) werden vorher nochmals destilliert (Beleganalysen im Original).

Technische und andere spezielle Anwendungen. Die Trübungsmessung des Kupfers mittels Salicylaldoxims nach B. Wandrowsky[1]) ist zur Schnellbestimmung von Cu-Spuren in Wässern und löslichen Salzen verwendbar.

Mittels der Schnellmikrobestimmung des Eisens von I. M. Korenman[2]) kann man in chemisch reinem Zinksulfat 0.003—0.007% Fe finden. Man kann so auch Fe im Leitungswasser bestimmen.

Ebenfalls auf der Sulfosalicylsäuremethode von L. Lorber[3]), aber in der Ausführung von L. N. Lapin und W. E. Kill[4]), beruht die stufenphotometrische Eisenbestimmung im Trink- und Nutzwasser von C. Urbach [XII. Mitteilung[5])]. Der Ferri- und Gesamteisengehalt wird mit denselben Reagenzien bestimmt, der Ferrogehalt aus der Differenz, da Fe··-Eisen in saurer Lösung mit Sulfosalicylsäure keine Rotfärbung gibt. — Die den Eisenkonzentrationen entsprechenden Extinktionswerte sind in Eichkurven eingetragen; diese sowie Eich- und andere Tabellen finden sich im Original. — In alkalischer Lösung kann man 0.01, in saurer 0.02 *mg* Fe in 110 *ccm* nachweisen. — Reagenzien: Absolut eisenfrei. 1) 2 n-Salzsäure. 2) 2 n-NH_4Cl-Lösung. 3) 20%ige Sulfosalicylsäurelösung (aus Merck präparat p. a.). 4) Ammoniak, 10%ig. 5) Kongorotpapier. I. Bestimmung des Gesamteisens: In einen auf 100 und 110 *ccm* markierten Meßkolben werden 100 *ccm* Probewasser gebracht und darin tropfenweise mit 2 n-Salzsäure versetzt, bis sich (5) blau färbt. Dann gibt man 2 *ccm* (2), 2 *ccm* (3) und 2 *ccm* (4) zu, füllt auf 110 *ccm*, mischt und photometriert nach etwa 5 Minuten unter Vor-

[1]) Angew. Chem. **47**, 404 (1934); vergl. diese Ztschrft. **105**, 53 (1936). — [2]) Mikrochemie **15**, 315 (1934); vergl. diese Ztschrft. **105**, 54 (1936). — [3]) Biochem. Ztschrft. **181**, 391 (1927); vergl. diese Ztschrft. **74**, 474 (1928). — [4]) Ztschrft. f. Hyg. **112**, 719 (1931); vergl. diese Ztschrft. **92**, 128 (1933). — [5]) Mikrochemie **15**, 207 (1934).

schaltung von Filter S 43[1]). Je nach dem vermuteten Fe-Gehalt wird bei 10, bezw. 50 *mm* Schichtdicke oder, bei kleinerem Gehalt, mit Mikroabsorptionsröhren von 150 *mm* Schichtlänge gegen optisch reines Wasser gemessen. Ist das Probewasser gefärbt, so werden 100 *ccm* davon, auf 110 *ccm* verdünnt, in die andere Küvette eingefüllt. Dem Ablesewert D entspricht in den Tabellen III, IV, V der Gesamteisengehalt A in *mg*/*l* Wasser. Von Wasser, das über 10 *mg* Fe/*l* enthält, werden 50 *ccm* mit destilliertem Wasser auf 100 *ccm* aufgefüllt. Man verfährt weiter wie oben und multipliziert das Ergebnis mit 2. — II. Bestimmung des $Fe^{\cdots}$-Eisens: 100 *ccm* Wasser säuert man mit (1) bis zur Bläuung von (5) an, fügt noch 0,5 *ccm* (1) hinzu, versetzt mit 2 *ccm* (3), bringt mit destilliertem Wasser auf 110 *ccm*, mischt und photometriert nach 5 Minuten mit Filter S 50. Schichtdicke je nach vermutetem Fe Gehalt: 30 *mm* oder (in Mikroabsorptionsröhre) 150 *mm* (Tab. VI, VII). (Gesamt-Eisen — Ferri-Eisen) = *mg* Ferro-Eisen/*l* Wasser. — Bei Anwesenheit von größeren Mengen Mangan, Nitriten und organischen Stoffen wird nur das Gesamteisen in saurer Lösung bestimmt: 100 *ccm* Wasser werden mit 5 *ccm* verdünnter Schwefelsäure (1:2) und 1 *ccm* 0,1 n-$KMnO_4$-Lösung gekocht. Wird das Permanganat nach 5 Minuten entfärbt, so sind davon noch weitere Mengen in 0,5 *ccm*-Anteilen zuzusetzen, bis eine Rosafärbung bestehen bleibt. Man erhitzt unter gelindem Sieden 15 Minuten, fügt einige Tropfen H_2O_2 zu und kocht auf. Die Säure wird mit NaOH so weit abgestumpft, daß (5) noch gebläut wird. Weiter wie II.

Silicium in Rein-Aluminium bestimmen F. Pavelka und Hermine Morth[2]) durch Molybdänblaucolorimetrie[3]). — *Erfordernisse:* 1. Lösung von 1 *g* NaF in 100 *ccm* Wasser. 2. Lösung 5 *g* $(NH_4)_2MoO_4$ in 100 *ccm* Wasser. 3. 2 *g* Hydrochinon + 0,2 *ccm* konz. Schwefelsäure, in 100 *ccm* Wasser gelöst. 4. Schwefelsäure (1:5). 5. Carbonat-Sulfitlösung: 15 *g* Na_2CO_3 + 10 *g* Na_2SO_3 in 100 *ccm* Wasser. 6. Für Blindversuche: $AlCl_3$-Lösung mit 44,7 *mg* Al/*ccm*. 7. Testlösung: 0,1042 *g* $Ca_3(PO_4)_2$ (Kahlbaum), in der erforderlichen Menge Salzsäure gelöst und mit Wasser auf 100 *ccm* aufgefüllt (0,2084 *mg* P, entsprechend 0,188 *mg* Si, im *ccm*). Die im Vergleich mit dieser Lösung erhaltenen Werte sind mit 0,78 zu multiplizieren (Diagramm im Original). — *Ausführung:* 1. Si allein: 0,05 *g* Aluminium werden in ein 20 *ccm*-Meßkölbchen eingewogen und darin mit 5 *ccm* Salzsäure (1:1) ohne Erwärmung gelöst. Man füllt bei Zimmertemperatur zur Marke auf und pipettiert 0,5—2 *ccm* in einen 10 *ccm*-Meßkolben. Nach Zusatz von 1 *ccm* (2), 2 Tropfen (1) und 3 bis 4 Tropfen (4) schüttelt man gut durch. Bei Gegenwart von Si färbt sich die Lösung sofort gelb; gegebenenfalls muß man Säure zusetzen. Dann fügt man 1 *ccm* (3), nach 5 Minuten 2 *ccm* (5) zu und bringt mit Wasser auf

[1]) Die gefärbten Lösungen sind besser nicht direktem Sonnenlicht auszusetzen. — [2]) Mikrochemie **16**, 239 (1935); siehe ferner Mikrochemie **13**, 305 (1933); vergl. diese Ztschrft. **99**, 456 (1934). — [3]) Ähnlich der P-Bestimmung nach R. D. Bell und E. A. Doisy, Journ. of Biol. Chem. **44**, 55 (1920); vergl. diese Ztschrft. **70**, 92 (1927).

Volumen. Nach 20 Minuten wird die entstandene Blaufärbung gegen folgende Vergleichslösung colorimetriert: 2 *ccm* (7), 2 *ccm* (2), 4 Tropfen (1), 5—6 Tropfen (4), 2 *ccm* (3) und 2 *ccm* (5), auf 20 *ccm* aufgefüllt. — 2. Bestimmung von Si und P: Zuerst colorimetriert man Si + P; nach Abscheiden des Siliciums wird P bestimmt. Differenz = Si. — *Ausführung:* 0.5 *g* Probe werden in einem 50 *ccm*-Meßkölbchen in 20 *ccm* Salzsäure (1:1) und 2 Tropfen konz. Salpetersäure gelöst und nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur zur Marke aufgefüllt. Mit 5 *ccm* davon bestimmt man (Si + P) wie 1. — In den restlichen 45 *ccm* wird die Kieselsäure durch zweimaliges Eindampfen und nachheriges Erhitzen auf 130° abgeschieden, das Filtrat mit 2 *ccm* konz. Schwefelsäure versetzt und die Salzsäure[1]) auf dem Sandbad völlig abgeraucht. Man nimmt mit Wasser auf und fällt den Phosphor mit Molybdatmischung aus. Nach scharfem Zentrifugieren gießt man das Überstehende ab, löst den Satz in verdünnter Natronlauge, macht mit Salzsäure eben sauer, füllt auf 45 *ccm* auf und bestimmt in 5 *ccm* den Phosphor (das Silicium wie unter 1). (Tabellen im Original.)

F. Feigl und L. Badian[2]) prüfen anorganische Feinpräparate auf Sulfate durch Reduktion mit Kalium zu Sulfid in einer Capillare und nachfolgende Jodazidreaktion in Gegenwart von Cd-Salz in essigsaurer Lösung[3]). — Reagenzien wie Feigl, Tü.R., S. 306. — In je 3 *mg* Natriumchlorid, -oxalat, -carbonat, -nitrat ist so ein Sulfatgehalt von 0,01—0,0002% erkennbar.

Der Gang zum Mikronachweis weißer Mineralfarben (vor allem in Kunstwerken) von S. Augusti[4]) beruht auf der Löslichkeit in verdünnter Salpetersäure. Zur Identifizierung dienen bewährte Krystallfällungs- und Tüpfelmethoden: Ein winziges Farbstück wird auf dem Uhrglas mit 1—2 Tropfen verdünnter Salpetersäure, fallweise unter Erwärmung, behandelt. A. *Löslich unter Aufbrausen:* Ein weiteres Stückchen wird mit Ammontartrat behandelt. a) Löslich in Ammoniumtartrat (Bleiweiß). *α)* Mit 1 Tropfen der HNO_3-Lösung auf der Porzellanplatte: (KJ + $SnCl_2$)-Probe. — Chromsäure-Essigsäure, dann Barytwassertröpfchen (Falciola). *β)* Mit 1 Tropfen der HNO_3-Lösung wird die K-Cu-Pb-Nitritprobe angestellt[5]). b) Unlöslich in Ammoniumtartrat (Kreide): *α)* Mit dem Eindampfrückstand von 1 Tropfen der HNO_3-Lösung wird in essigsaurer Lösung die Gipsprobe ausgeführt. *β)* Tüpfelreaktion mit Ammoniumferrocyanid[6]). *γ)* CO_2-Nachweis wie oben. B. *Löslich ohne Aufbrausen:* a) Leicht löslich in der Kälte (Zinkweiß): *α)* Die essigsaure Lösung des Rückstandes von 1 Tropfen HNO_3-Lösung wird mit $(NH_4)_2[Hg(CNS)_4]$ geprüft[7]). *β)* Tüpfelreaktion mit NH_4-Hg-Rhodanid + $CuSO_4$ nach R. Montequi[8]). b) Löslich in

[1]) So im Original. Schwefelsäure wird nicht erwähnt. (P. H.) — [2]) F. Feigl, Tü. R., S. 452 (1935). — [3]) Siehe L. Weidenfeld, Dissertation, Wien 1930 und L. Badian, Dissertation, Wien 1934. — [4]) Mikrochemie **17**, 1 (1935). — [5]) H. Behrens und P. D. C. Kley, Mikrochem. Analyse, I. 4. Aufl., S. 28 (1921). — [6]) Siehe F. Feigl, Tü. R., S. 257 (1935). — [7]) Behrens-Kley, a. a. O. S. 69. — [8]) An. Soc. Españ. Fis. Quim. **25**, 52 (1927); vergl. diese Ztschrift. **88**, 134 (1932). F. Feigl, Mikrochemie **7**, 10 insb. S. 15/17 (1929); vergl. diese Ztschrift. **99**, 204 (1934).

der Wärme (Gips): α) Ca-Nachweis wie bei Kreide. β) SO_4''-Nachweis nach G. Denigès[1]). C. *Teilweise löslich in HNO_3* (Lithopone): α) Im löslichen Anteil Zn-Nachweis wie oben. β) Im unlöslichen Anteil $Ba^{\cdot\cdot}$- und SO_4''-Nachweis (siehe unten). γ) S''-Nachweis: Ein winziges Stückchen der festen Probe wird mit verdünnter Salzsäure in die Grube eines Hohlschliffobjektträgers gebracht. Ein Deckglas mit dem Rückstand eines Tropfens Bleiacetat-Lösung wird sofort darübergedeckt: Schwärzung. D. *Unlöslich in HNO_3*: a) Löslich in Ammoniumacetat (Mühlhausener Weiß = $PbSO_4$): α) $Pb^{\cdot\cdot}$ wie bei Bleiweiß. β) SO_4'' wie bei Gips. b) Unlöslich in Ammoniumacetat (Baritweiß): α) Mit D oder Db wird[2]) Ba als Sulfat nachgewiesen. β) Vom unlöslichen Rückstand oder einer neuen Probe wird ein Sodaauszug bereitet, dessen Trockenrückstand mit Essigsäure aufgenommen wird. Mit 1 Tropfen der Lösung wird mit Na-Rhodizonat und Salzsäure getüpfelt[3]).

Die quantitative Jodbestimmung von A. Itano [mit Y. Tsuji[4])] ist eine Modifikation der Mikromethoden von J. F. Mc Clendon[5]), besonders der von J. S. Mc Hargue, D. W. Young und W. R. Roy[6]). — *Apparatur* (Photographie und Skizze im Original): A. Elektrischer Ofen, bestehend aus Quarzrohr (3 *cm* lichte Weite, 0,4 *cm* Wandstärke, 50 *cm* lang), Quarzschiffchen (15 × 100 *mm*, 10 *mm* tief), Tonansatz, „Silit"-Heizkörper [Wechselstrom, (parallel) 99—101,5 V, (Serie) 108—181 V; 7,08—8,4 Amp.]; Hartglasrohrschnabel B; im aufgebördelten Schnabelende steckt C = durchbohrter Gummistopfen mit Einleitungsrohr. Der Stopfen ist innen mit Asbest und Glimmer geschützt und mit Pergamentpapier[7]) bedeckt, dessen eines Ende in Wasser taucht. Im Stopfen steckt ein stärkerer Platindraht (Pt) mit ringförmig umgebogenem Ende zum Verschieben des Schiffchens. D = Rauchschirm nach H. C. Weber[8]). E_1, E_2, E_3 = Absorptionswaschflaschen mit Suspension von je 0,5 bis 0,7 *g* $Ca(OH)_2$ in 150—200 *ccm* Wasser. Eine ebenso beschickte Waschflasche E_4 ist A vorgeschaltet. Die Schutzflasche F mit 5%iger Kalilauge vor E_4 entzieht dem eintretenden Luftstrom Jod. G = Kühlvorrichtung. H, I = Pyrometer. J = Transformator. — *Ausführung:* Lufttrockene, gepulverte Substanz wird in das Schiffchen eingewogen, A wird auf 1100° (Quarzrohr, innen) angeheizt. B wird auf das Austrittsende des Rohrs mit Gipsbrei aufgedichtet, E_1, E_2, E_3 und die Saugpumpe werden angeschlossen. Schiffchen mit Probe wird, nahe dem Eintrittsende, ins Rohr gestellt. Man setzt C ein und schließt E_4, F an. Zunächst bleibt das Schiffchen einige Minuten stehen, dann wird es langsam mittels Pt gegen die Rohrmitte vorgeschoben und der Stopfen mit Gipsbrei gedichtet.

[1]) Bull. soc. chim. de France [4] **23**, 36 (1918); vergl. diese Ztschrft. **85**, 367 (1931). — [2]) Behrens-Kley, a. a. O. S. 55, 58 (modifiziert). — [3]) F. Feigl, Mikrochemie **2**, 188 (1924); Kolloid-Ztschrft. **35**, 345 (1924); vergl. diese Ztschrft **66**, 50 (1925). G. Gutzeit, Helv. Chimica Acta **12**, 713 (1929); vergl. diese Ztschrft. **82**, 177 (1930). — [4]) Ber. d. Ohara-Instituts f. landw. Forschungen, Kurashiki (Japan) **6**, 53 (1933). — [5]) A System of Microchemical Analysis, S. 2 u. 3 (1932); vergl. diese Ztschrft. **96**, 370 (1934). — [6]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 214 (1932). — [7]) Im Orig.: „cheese cloth". — [8]) Ind. Eng. Chem. **16**, 1239 (1924).

Bei kräftigem Saugen streichen die Luftblasen gleichmäßig durch F. Die Verbrennung wird nach 1 Stunde 30 Minuten (Agar-Agar), nach 2 Stunden (Boden) beendet. E_{1-4} werden in ein Literbecherglas entleert und gründlich mit heißem Wasser nachgespült. B, C, D werden ausgespült. Die Rauchfilter werden zerschnitten und in das Glas geworfen. Rohr und Schiffchen werden nicht ausgespült. Die Flüssigkeit wird 3 Minuten gekocht, dann filtriert, der Rückstand mit kochendem Wasser gründlich ausgewaschen und das Filtrat in einer Abdampfschale auf dem Wasserbad trocken gedampft. Der entstehende Niederschlag wird dreimal abwechselnd mit 95%igem Alkohol und warmem Wasser gewaschen. Die eingeengte Lösung wird in einer 50 *ccm*-Platinschale nach Zusatz von 1 *ccm* fast gesättigter K_2CO_3-Lösung auf dem Wasserbad neuerdings trocken gedampft. Der Rückstand wird in der mit Uhrglas bedeckten Schale 20—30 Sekunden erhitzt, bis deren Boden dunkelrot glüht. Nun nimmt man mit wenig kochendem Wasser auf, filtriert, wäscht mehrmals mit kochendem Wasser und bestimmt das Jod des Filtrates: a) Colorimetrisch[1]) durch Freisetzung mittels Schwefelsäure und $NaNO_2$. p_H-Wert der Lösung = 3. Ausschütteln mit CS_2 und Vergleich dieser J_2-CS_2-Schicht mit einer aus gleichbehandelter KJ-Lösung (1 *ccm* = 0,1 *mg* J) erhaltenen im Mikrocolorimeter. b) Maßanalytisch (für J-Mengen über 50 γ) nach einer Kombination der Methoden von E. N. Allott, J. A. Dauphinee und W. H. Hurtley[2]) und E. J. Baumann, N. Metzger und L. K. Baldauf[3]). — Nachprüfung der Methode mit Seetang ergab 92,3—99% wiedergefundenes Jod. Bei 0,01—0,2 *mg* Jod sind die Resultate am besten. Bestimmungsgrenze 1×10^{-8} Jod.

Die Bildung von Myelinformen aus freier Ölsäure und verdünnter Ammoniaklösung nach C. Neubauer[4]) gelingt nach A. Herzog[5]) auch mit NH_3-Gas, was zum Nachweis geringer Mengen von NH_3 und NH_4-Salzen in Geweben und Papieren (z. B. in flammensicher imprägnierten) dienen kann: In einer Gaskammer auf dem Objektträger versetzt man 1 Tropfen Probelösung oder einige Körnchen ihres Eindampfrückstandes mit NaOH (fest oder 1 Tropfen Lösung). Man legt sofort ein Deckglas mit hängendem stecknadelkopfgroßen Tropfen von acidum oleinicum puriss. Merck auf. NH_3: Der Ölsäuretropfen zittert immer stärker, dann werden Teilchen aus ihm nach unten gezogen und, z. T. in Fäden, herausgerissen. Gleichzeitig breitet er sich aus, wird durch Runzelung weiß und die Bewegung hört auf. Erwärmung stört (Versuchstemperatur höchstens 40°). **Erfassungsgrenze 1 γ NH_3.**

Die Reaktion von F. Feigl (mit O. Frehden) auf die Gruppen $>C=S$ und $>C-SH$ wurde 1. auf wenige *mg* fester Schwefelfarbstoffe (trocken oder mit Wasser befeuchtet) angewendet. (Siehe den Abschnitt „Organisch-qualitative Analyse", der demnächst erscheint.)

[1]) Association of Official Agricultural Chemists (A. O. A. C.), 3. Aufl., S. 9 (1930). — [2]) Biochem. Journ. **26**, 1665 (1932); vergl. diese Ztschrft. **97**, 373 (1934). — [3]) Journ. of Biol. Chem. **98**, 405 (1932); vergl. diese Ztschrft. **97**, 371 (1934). — [4]) Arch. f. path. Anatom. u. Physiol. **36**, 303 (1866); vergl. diese Ztschrft. **5**, 470 (1866). — [5]) Melliands Textilber. **16**, 52 (1935).

Primulingelb reagierte nicht. Katigenfarbstoffe gaben immer, meist sehr starke N-Entwicklung. 2. Ein Faden von mit Schwefelfarbstoffen gefärbter Baumwolle wird auf einem Uhrglas mit der Jodazidlösung betupft: auf Blasenbildung prüft man am besten mit einer Lupe. 3. Unterscheidung von pflanzlichen und tierischen Fasern: Die Faser oder ein Gewebestück wird auf einem Uhrglas mit 1 Tropfen Wasser oder Aceton befeuchtet, dann mit 1—2 Tropfen Jodazidlösung versetzt. Nach kurzer Zeit ist die Wollfaser mit Bläschen bedeckt: an der (gebleichten oder ungebleichten) Baumwollfaser bilden sich keine Blasen, dagegen färbt nur sie sich dunkelviolett. Auch in einem Stückchen Halbwolle läßt sich die tierische Faser nachweisen.

Der Tüpfelnachweis von F. Feigl, V. Anger und O. Frehden[1]) (siehe den Abschnitt „Organisch-qualitative Analyse", der in einem der nächsten Hefte erscheint) läßt sich auf Harze, Öle, Fette und Wachse anwenden. Fette, Öle und Tran gaben die reinste Violettfärbung, nächst einheitlich war die Reaktion bei tierischen Fetten, während Tolubalsam, viele Harze und Wachse braune bis braungrüne Färbungen zeigten. Mineralöle und Montanwachs zeigten braun- oder grüngelbe Töne oder gar keine Färbung. Eine Verfälschung von Ölen und Wachsen mit Mineralöl, Paraffin, ja selbst mit anderen fetten Ölen äußert sich oft in einer Trübung des Violetts ins Braunviolette oder Braungelbe.

M. Furter und J. L'Orange[2]) (mit H. Gysel) ermitteln die Komponenten eines Gemisches von Trinitrotoluol und Tetranitropentaerythrit durch Mikro-C-Bestimmung nach Pregl: Verpuffung wird durch Beimischung von ausgeglühtem Kieselgur vermieden. Die Pregl-Universalfüllung[3]) soll genügend PbO_2 enthalten. Fehlergrenze höchstens 1.2%, meist unter 1%, was bei diesen nicht völlig homogenen Gemischen genügt. P. Haas.

(Der Bericht wird fortgesetzt.)

Apparate. Die Konstruktion einer Einspritzpipette, die vollkommen aus Glas besteht und vor allem zum Abmessen von Flüssigkeiten dient, die nicht mit Luft in Berührung kommen dürfen, hat A. Krogh[4]) beschrieben. Die Pipette besteht aus einem Glasrohr, in dem sich ein als Kolben dienender Glasstab dicht schließend auf- und abschieben läßt. Am unteren Ende befindet sich eine feine Capillare. Durch Auf- und Abbewegen des Kolbens wird die Flüssigkeit eingesaugt oder ausgespritzt.

Eine selbsttätige Pipette zum schnellen Abmessen von Flüssigkeiten unter Luftabschluß nach W. T. Forsee jun., P. J. Thompson und C. B. Pollard[5]) zeigt Abb. 49 (S. 438.) Das wesentlichste Kennzeichen des Geräts ist es, daß sämtliche Vorgänge durch einen einzigen Hahn betätigt werden. Dieser Dreiwegehahn A enthält neben der eigentlichen T-förmigen Bohrung von 2 *mm* eine zweite Bohrung, die

[1]) Mikrochemie **15**, 9 (1934). — [2]) Mikrochemie **17**, 38 (1935). — [3]) Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 32 (1930). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 130 (1935). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 156 (1935).

gemäß der Zeichnung 4 auf der dem waagerechten Arm der ersten Bohrung gegenüberliegenden Seite beginnt und in eine achsiale Bohrung führt, die in dem Auslaß V ausmündet. Bei I steht das Gerät nach Zwischenschaltung eines Druckminderventils und einer Waschflasche in Verbindung mit einer Druckgasquelle. Für die Füllung der Pipette wird der Hahn A in die Stellung 1 gebracht, dadurch tritt Druckgas durch I und D in die Flasche S ein und drückt die abzumessende Flüssigkeit über E nach P. Der darin entstehende Überdruck entweicht durch B und C nach V. Wenn die Flüssigkeit in P über M emporgestiegen

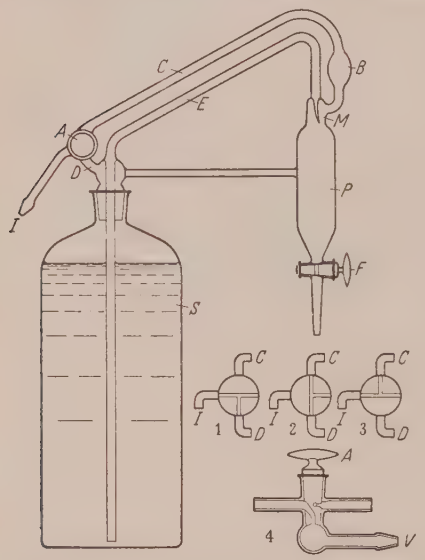


Abb. 49.

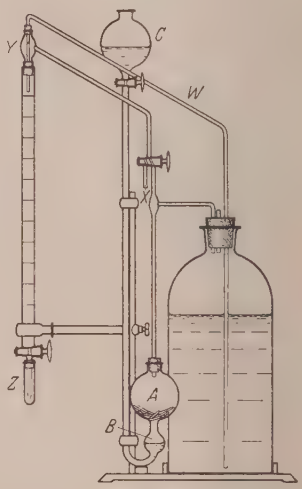


Abb. 50.

ist, wird der Hahn A in einer Vierteldrehung nach der Stellung 2 gebracht; damit gleicht sich der Druck über den beiden Flüssigkeitsspiegeln aus und der Flüssigkeitsüberschuß läuft von P nach S zurück. Nach Einstellung der Lage 3 wird F geöffnet, worauf der Gasdruck die Flüssigkeit rasch aus der Pipette ausfließen läßt. Wenn dagegen ein langsames Ablaufen der Flüssigkeit erwünscht ist, verbleibt der Hahn A in der Stellung 2. Bei Nichtgebrauch des Geräts ist F geschlossen und der Hahn A befindet sich in Stellung 2, so daß keine Außenluft eindringen kann. Das Gerät hat Anwendung gefunden zum Abmessen von carbonatfreier Natronlauge.

Eine Füllvorrichtung und Bürette für reduzierend wirkende Normallösungen hat C. J. Schollenberger[1]) angegeben. Die Normallösung befindet sich in einer größeren Standflasche (Abb. 50), die durch einen Gummistopfen mit drei Bohrungen abgeschlossen ist. Durch die eine Bohrung kann frische Lösung jederzeit ohne Öffnen

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 199 (1935).

einer Verbindung nachgefüllt werden, durch die zweite Bohrung führt ein bis auf den Boden der Flasche reichendes Glasrohr, dessen oberes Ende W schräg aufsteigt und bei Y im oberen Nullpunkt der Bürette endigt. Das Schutzgas wird in dem System von zwei Scheidetrichtern A (mit angesetzter Sicherheitskugel B) und C aus Zink oder Marmor erzeugt und speist sowohl die Standflasche als auch die Bürette. Zum Füllen der Bürette wird der Hahn bei X in die der Zeichnung entgegengesetzte Richtung gedreht, so daß die Inertgasfüllung aus Y bei X entweichen kann, durch schwaches Saugen bei X füllt sich daraufhin die Bürette über W mit der Normallösung. Nach vollständiger Füllung der Bürette wird der Hahn in die ursprüngliche Stellung zurückgedreht; infolge des damit geschaffenen Druckausgleichs wird der Überschuß der Lösung oberhalb der Nullstellung nach der Standflasche zurückgesaugt.

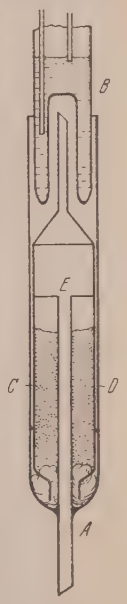


Abb. 51.

Ein Gerät zur Extraktion von festen Stoffen mit einem aufwärts gerichteten Flüssigkeitsstrom hat F. E. Holmes[1]) angegeben (Abb. 51). Der Flüssigkeitsdampf aus dem (in der Zeichnung nicht angegebenen) Siedekolben wird in dem Rohr A nach dem Kühler B geführt und wärmt dabei das bei C befindliche Extraktionsgut an. Das Kondensat fließt in dem Zwischenmantel D nach dem unteren Ende von C, durch diesen hindurch und läuft bei E als Extrakt nach dem Siedekolben.

Das Gerät fand Verwendung zur Extraktion von Baumwollsamenmehl, das bei der sonst üblichen Extraktion leicht zusammenbackt und somit nur unvollkommen extrahiert wird.

Für die Trennung zweier flüssiger Phasen hat H. Schanz[2]) die Verwendung des „Steckscheiders“[3]) empfohlen. Dieser ist dem Durchmesser der handelsüblichen Reagensgläser angepaßt und wird in das Glas hineingedrückt, wodurch die obere flüssige Phase bis zum Einlauf des Scheiders hochgedrückt wird und dort in ihn hineinläuft. Man erhält auf diese Weise eine nahezu vollkommene Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten.

Eine neue Saugapparatur zur restlosen Trennung des Bodenauszugs vom Bodenkörper haben C. Dreyspring und W. Heinz[4]) mitgeteilt. Die Vorrichtung kann beispielsweise für Bestimmungen der Boden-Phosphorsäure dienen und erfüllt die Forderungen, daß die Flüssigkeit des vorhergegangenen Bodenauszugs restlos vom Boden abgetrennt ist, bevor neues Lösungsmittel für den nächsten Bodenauszug zugegeben wird und daß der Bodenkörper verlustlos erhalten bleibt, unabhängig davon, wieviele Auszüge vorgenommen werden. Das Prinzip

---

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 75 (1935). — [2]) Chem. Ztg. **59**, 548 (1935). — [3]) Hersteller: Fa. E. Heinse, Würzburg. — [4]) Ztschrft. f. Pflanzenernährung und Düngung A **38**, 213 (1935).

des Geräts beruht darauf, daß die Trennung des Bodenauszuges vom Bodenkörper durch Absaugen erfolgt und der Bodenkörper dabei grundsätzlich in der Schüttelflasche verbleibt. Die Bauart der Apparatur ist folgende:

Eine normale Berkefeld-Liliput-Filterkerze von 15 *mm* äußerem Durchmesser und 30 *mm* Länge wird in ihrem offenen Ende in eine vernickelte Metallfassung eingesetzt, die in einer durchbohrten Schlaucholive endigt. Diese Kerze wird in einen Gummistopfen derart eingezogen, daß die Metallfassung gerade vom Gummi verdeckt wird und der Filtercylinder etwa 20 *mm* nach unten herausragt. Als Schüttelflasche dient zweckmäßig eine 250 *ccm* fassende Einheits-Steilbrustflasche aus Jenaer Geräteglas (370 G) mit einem genormten oberen Halsdurchmesser von 34,5 *mm*. Die Bodenprobe mit dem Lösungsmittel wird in die Flasche eingebracht, der Stopfen mit der Filterkerze aufgesetzt und die Flasche eine bestimmte Zeit lang geschüttelt oder stehen gelassen. Durch den Gummistopfen ist ferner ein bis auf den Flaschenboden ragendes Gaseinleitungsrohr eingeführt. Dieses, sowie die Schlaucholive der Filterkerze werden hierbei abgeschlossen. Nach Beendigung der Extraktion stülpt man die Flasche um und saugt unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure durch das Gaseinleitungsrohr den Bodenauszug wasserklar ab. Die Absaugzeit beträgt je nach der Bodenart 10—60 Minuten. Die Reinigung der Filterkerzen kann mit Preßluft unter einem Überdruck von 0,5—1 Atm. in der üblichen Weise erfolgen.

Über eine Ganzmetallwasserstrahlpumpe hat R. L. Mobley[1]) berichtet. Ihre Konstruktion gleicht den sonst üblichen.

Eine einfache heizbare Laboratoriumspresse zum Auspressen von Fetten aus Fettgeweben hat J. Erdös[2]) beschrieben. Es kann auf die Originalarbeit verwiesen werden.

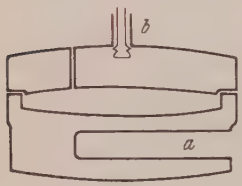


Abb. 52.

Eine Mikropresse für die Herstellung von Pastillen nach S. Secareanu[3]) zeigt Abb. 52. Die Aussparung a dient zur Aufnahme eines Thermometers, bei b befindet sich ein Griffstab von mehreren *cm* Länge. Das Gerät besteht aus Bronze; in dem Deckel befinden sich ferner drei symmetrisch angeordnete Bohrungen von 2 *mm* Durchmesser.

Einen Autoklaven, bei dem die Bewegung des Inhaltes während der Reaktion nicht durch Rühren, sondern durch horizontales Schütteln erfolgt und bei dem deshalb die Schwierigkeit der Dichtung der Stopfbüchse wegfällt, stellt die Firma W. Pflugbeil & Co.[4]) in Berlin N 65 her. Der Autoklav besteht aus einem Mantelgefäß, das einen Porzellaneinsatz aufnimmt und mit einer Flüssigkeit von entsprechendem Siedepunkt gefüllt wird. In dem Porzellaneinsatz läßt man die Reaktion sich voll-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 222 (1935). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **69**, 176 (1935). — [3]) Bull. soc. chim. de France [5] **2**, 79 (1935). — [4]) Chem. Fabrik **8**, 199 (1935).

ziehen. In ihn ragt ein Porzellanstutzen, der ein Thermometer trägt. Er hat außerdem einen mittels Nadelventils verschließbaren Stutzen, an den man ein Steigrohr anschließen kann.

Eine Vorrichtung zum Auffangen von Gas, beispielsweise aus bombierten Konservenbüchsen, nach H. Mohler und J. Hartnagel[1]) ist in Abb. 53 abgebildet. Sie besteht aus einer Gasflasche G als Gasometer, aus der über ein Verbindungsstück V ein Trichter T etwa 5 *cm* tief in die in der Wanne W befindliche Kochsalzlösung eintaucht. Durch eine zweite Bohrung des Stopfens wird über einen Glashahn H eine Verbindung mit der in der Wanne W befindlichen Lösung hergestellt. Der Gasometer wird zunächst in aufrechter Stellung mit Kochsalzlösung gefüllt. Der Hahn H und der Quetschhahn Q_2 werden geschlossen. Durch Aufsaugen der Salzlösung bei V mittels einer Wasserstrahlpumpe wird der Trichter T ebenfalls gefüllt; Quetschhahn Q_1 wird geschlossen und der Gasometer unter Vermeidung von Lufteintritt mit dem Trichter in der in der Zeichnung abgebildeten Art zusammengestellt. Die zu prüfende Konservenbüchse B wird von Hand auf dem Boden der Wanne gehalten. Durch einen scharf zugespitzten Stahlstab E wird eine feine Öffnung eingedrückt, durch die das Gas ausgepreßt werden kann. Das Gas sammelt sich im Trichter an und steigt nach Öffnen von Q_1, Q_2 und H quantitativ in den Gasometer unter Verdrängung des entsprechenden Volumens Kochsalzlösung.

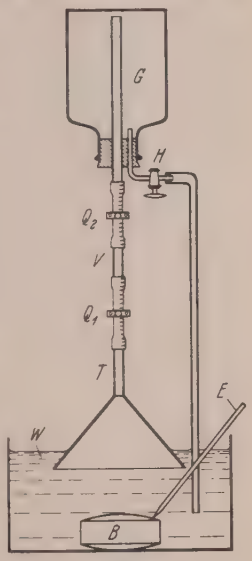


Abb. 53.

Die möglichen Schutzmaßnahmen an Laboratoriumsapparaten gegen Gefährdung durch Quecksilber hat T. Ziener[2]) besprochen. Als Gefahrenquellen für die Abgabe von Quecksilberdampf an die Laboratoriumsluft werden vor allem genannt die Quecksilberbarometer, Manometer, Hochvakuumhähne und -schliffe mit Quecksilberdichtung sowie Quecksilberpumpen. Als Schutzmaßnahmen bei diesen Geräten haben sich bewährt bei plötzlichen hohen Quecksilberdampfkonzentrationen Atemschutzgeräte der Auer-Gesellschaft mit Spezialfiltereinsätzen und Quecksilberkohle der gleichen Herstellerfirma. Es wird daher vorgeschlagen, sämtliche oben genannten Geräte mit Quecksilberkohle zu sichern, die hierfür geeignetste Form ist die eines Trockenröhrchens mit Kohlefüllung. Zum Abmessen und Eingießen kleiner Quecksilbermengen dienen Flaschen, durch deren Stopfen zwei Glasröhrchen mit ausgezogener Spitze geführt sind.

[1]) Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. **26**, 68 (1935). — [2]) Chem. Ztg. **59**, 297 (1935).

Eine stoßgeschützte Aufhängevorrichtung für empfindliche Galvanometer beschreibt H. R. Jones[1]). Sie besteht aus einer Grundplatte für das Galvanometer, die an drei starken Federn aufgehängt ist. Der Stromkontakt erfolgt über Quecksilbernäpfe, so daß auch keine Erschütterungen durch Stromzuführungsdrähte auftreten können.

Eine neuartige Anschlußklemme für elektrische Heizstäbe nach H. Seibert[2]) besteht aus zwei federnden Klemmbacken aus Nickel oder Stahl ähnlich den Feilkloben, so daß jederzeit ein guter Kontakt gesichert ist. Damit entfallen die häufig eintretenden Störungen infolge Dehnung oder auch durch Oxydation der Klemme.

Über ein neues, für Temperaturen von 1250—2750° brauchbares Pyrometer hat kürzlich E. O. Mattocks[3]) berichtet. Es beruht auf folgendem Prinzip: In dem heißen Gas wird Natriumchlorid zur Verdampfung gebracht; durch diese leuchtende Flamme hindurch wird mittels eines Spektroskops der leuchtende Faden einer Wolframbandlampe beobachtet, deren Helligkeit so eingestellt wird, daß die helle Linie des Natriumdampfes gerade in dem kontinuierlichen Spektrum des Wolframfadens verschwindet. Die Eichung der Lampe erfolgt mittels eines optischen Pyrometers, die Meßgenauigkeit mit dem neuen Gerät beträgt $\pm 5^0$.

Über den Evap-O-Rotor, ein Gerät für die Bestimmung der Verdampfungsgeschwindigkeit von Lacklösungsmitteln, hat J. H. Lowell[4]) berichtet. Hinsichtlich dieses Apparats verweise ich auf das Original.

Ein Apparat zur genauen Makro- und Mikro-Schmelzpunktsbestimmung ist von W. L. Walsh[5]) angegeben worden. Er enthält neben dem üblichen gasgeheizten Kupferblock eine besondere Lichtquelle, ein in das Gerät eingebautes Mikroskop und bietet die Möglichkeit der Kühlung des Blocks mit Wasser. Einzelheiten über die Bauart des Geräts sind in der Originalarbeit einzusehen.

H. Brückner.

Indikatorenkunde. Über die Indikatoreigenschaften von Dinitroanilinazofarbstoffen hat H. Wenker[6]) zusammenfassend berichtet, der diese Farbstoffe zum größten Teil erstmalig hergestellt hat. Sie werden erhalten aus 2,4- oder 2,6-Dinitranilin, sowie deren Sulfosäuren als diazotierbarem Anteil und α- oder β-Naphthol oder deren Sulfosäuren als Azokomponente. Die Kupplung wird in der üblichen Weise in verdünnter Schwefelsäure als Lösungsmittel vorgenommen. Die Eigenschaften der einzelnen Indikatoren sind aus der nachstehenden auszugsweise wiedergegebenen Tabelle zu ersehen:

---

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 136 (1935). — [2]) Chem. Ztg. **59**, 357 (1935). — [3]) Metal Progr. **26**, 30 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 885 (1935). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 278 (1935). — [5]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **6**, 468 (1934). — [6]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 40 (1935).

Indikatoreigenschaften.

	2,4-Dinitro-anilin	2.6-Dinitro-anilin	2,4-Dinitro-anilin-6-sulfosäure	2,6-Dinitro-anilin-4-sulfosäure
		α-Naphthol		
Trocken	rotbraun	orange	rotbraun	gelb
Schwefelsäure	blau	violett	purpur	hellpurpur
Wasser	unlöslich	unlöslich	wenig löslich	wenig löslich
Alkohol	wenig löslich	wenig löslich	leicht löslich	unlöslich
Sauer	unlöslich	gelb	kräftig gelb	schwach gelb
Alkalisch	blau	violett	kräftig blau	blau
p_H	7,8—9,6 (in Alkohol)	4,4—7,4 (in Alkohol)	5,2—8,2	6,2—7,3
		α-Naphthol-4-sulfosäure		
Trocken	dunkelrot	rot	dunkelrot	rot
Schwefelsäure	blau	rot	matt rotbraun	matt rot
Wasser	wenig löslich	wenig löslich	löslich	löslich
Alkohol	löslich	löslich	löslich	löslich
Sauer	orange	orange	gelb	schwach gelb
Alkalisch	blau	blau-rot	schwach grün	schwach weinrot
p_H	8 bis > 10	> 10	5,8—7,8	6,4—8,0
		α-Naphthol-6-sulfosäure		
Trocken	rot	rot	kräftig gelb	orange
Schwefelsäure	purpur	kräftig purpur	kräftig purpur	kräftig purpur
Wasser	löslich	löslich	löslich	löslich
Alkohol	unlöslich	unlöslich	löslich	unlöslich
Sauer	gelb	schwach orange	kräftig gelb	kräftig gelb
Alkalisch	kräftig blau	weinrot	kräftig blau	violett
p_H	6,6—8,6	5,4—7,0	3,8—7,4	5,0—7,2
		α-Naphthol-7-sulfosäure		
Trocken	braun	dunkelbraun	konnte nicht isoliert werden	braun
Schwefelsäure	purpur	kräftig purpur		kräftig purpur
Wasser	wenig löslich	löslich		löslich
Alkohol	wenig löslich	leicht löslich		wenig löslich
Sauer	gelb	gelb		schwach orange
Alkalisch	blau	purpur		blaurot
p_H	6,6—8,6	5,0—7,4		3,0—5,8
		α-Naphthol-8-sulfosäure		
Trocken	gelb	gelb	gelb	schwach rot
Schwefelsäure	purpur	kräftig purpur	kräftig purpur	kräftig purpur
Wasser	wenig löslich	löslich	leicht löslich	leicht löslich
Alkohol	wenig löslich	löslich	löslich	unlöslich
Sauer	kräftig gelb	kräftig gelb	gelb	gelb
Alkalisch	kräftig blau	rotstichig blau	grünstichig blau	blau
p_H	7,6—10	6,8—8,8	5,8—8,4	6,4—8,2

Indikatoreigenschaften (Fortsetzung).

	2,4-Dinitro-anilin	2,6-Dinitro-anilin	2,4-Dinitro-anilin-6-sulfosäure	2,6-Dinitro-anilin-4-sulfosäure
		α-Naphthol-3,6-disulfosäure		
Trocken	rot	rot	konnte nicht isoliert werden	rot
Schwefelsäure .	kräftig blau	kräftig purpur		kräftig purpur
Wasser	löslich	leicht löslich		leicht löslich
Alkohol	unlöslich	unlöslich		unlöslich
Sauer	kräftig gelb	gelb		kräftig gelb
Alkalisch . . .	kräftig blau	purpur		schwach violett
p_H	6,0—7,0	5,4—7,4		5,2—8,0
		β-Naphthol		
Trocken . . .	kräftig orange	kräftig rot	kräftig rot	kräftig orange
Schwefelsäure	violett	rot	violett	blaurot
Wasser . . .	unlöslich	unlöslich	schwer löslich	löslich
Alkohol . . .	schwer löslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich
Sauer	gelb (in Alkohol)	—	orange	orange
Alkalisch . .	blau (in Alkohol)	—	blau	blau
p_H	> 10	—	8,8 bis > 10	8,4 bis < 10
		R-Salz		
Trocken . . .	kräftig rot	kräftig rot	orange	orange
Schwefelsäure	kräftig purpur	kräftig rot	orange	orange
Wasser . . .	leicht löslich	löslich	leicht löslich	leicht löslich
Alkohol . . .	unlöslich	unlöslich	unlöslich	unlöslich
Sauer	rot	orange	gelb	orange
Alkalisch . .	schwach violett	rot	grün	weinrot
p_H	> 10	8,8 bis > 10	7,8 — 9,8	8,2 — 9,8

Als neuer Oxydations-Reduktions-Indikator wurde Diphenylbenzidinsulfosäure von L. A. Sarver und W. v. Fischer[1]) vorgeschlagen. Der neue Indikator besitzt zunächst eine schwache Gelbfärbung, die nach Oxydation durch Bichromat, Permanganat oder Cerisulfat über Grün nach Violett umschlägt und durch reduzierend wirkende Substanzen, wie Ferrosulfat, sofort wieder reduziert wird. Die Herstellung des Indikators geschieht wie folgt:

1 *g* getrocknetes pulverisiertes Diphenylbenzidin wird durch Erwärmen auf 40° in 10 *ccm* 60%iger rauchender Schwefelsäure aufgelöst; die Lösung wird auf 200 g Eis gegossen. Das Ganze wird geschmolzen, die Lösung zum Sieden erhitzt und Schwefeldioxyd eingeleitet, bis die anfänglich grüne Färbung nach Braun umgeschlagen ist. Der Schwefeldioxydüberschuß wird aufgekocht, die Lösung filtriert und mit Natriumcarbonat neutralisiert. Falls sich hierbei ein Niederschlag ausscheidet, ist die Lösung entsprechend mit Wasser zu verdünnen. Durch Zugabe des

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 7, 271 (1935).

vierfachen Volumens Alkohol wird das in der Lösung befindliche Natriumsulfat ausgefällt, von diesem wird abfiltriert, der Niederschlag erneut in Wasser aufgenommen, wieder durch Alkohol ausgefällt und dieses Verfahren wiederholt, bis die Gelbfärbung des Sulfats verschwunden ist. Die vereinigten alkoholischen Lösungen, etwa 5 *l*, werden eingedampft; die konzentrierte wäßrige Lösung des Natriumdiphenylbenzidinsulfonats wird schließlich auf einem Dampfbad zur Trockne gebracht. Die Ausbeute beträgt etwa 3—4 *g*. Als Indikator verwendet man eine 0.1%ige wäßrige Lösung, die mehrere Monate lang unverändert haltbar ist. Für Titrationen mit 0.001—0,01 n-Lösungen genügt 1 Tropfen der Indikatorlösung, für 0.1 n-Lösungen sind etwa 10 Tropfen anzuwenden.

Das Verhalten der verschiedensten organischen Verbindungen als Reduktionsindikatoren bei Titrationen in Bichromat enthaltenden Lösungen haben L. E. Straka und R. E. Oesper[1]) nachgeprüft; sie haben sie dabei in folgende Gruppen eingeteilt:

1. Verbindungen, die keine gefärbten Oxydationsprodukte ergeben und somit als Indikatoren wertlos sind: m-Nitrodiphenylamin; 2, 4-Dichlordiphenylamin; 2, 4, 2′, 4′-Tetrachlordiphenylamin, 2, 4, 2′, 4′-Tetrabromdiphenylamin; 2, 4, 6, 2′, 4′, 6′-Hexachlordiphenylamin; o- und m-Toluidin: Tetrabrom-m-toluidin; Diamidodiphenetol; Chromotropinsäure: 1-Naphthylamin; *β*-*β*-Dinaphthylamin; m-Toluyl-1-Naphthylamin; o-, m- und p-Toluyl-2-naphthylamin.

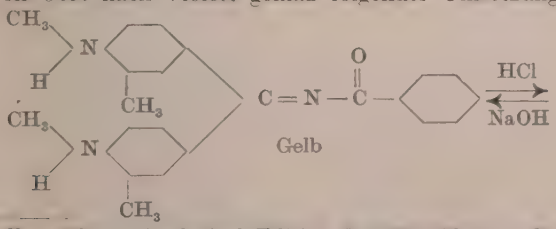
2. Verbindungen, die zwar gefärbte Oxydationsprodukte ergeben, die jedoch von nur geringem Wert sind: o-Toluylphenylamin, Phenylhydrazonaphthalin, *N*, *N*-Dimethyl-*N*, *N*′-Diphenylbenzidin, Methyldiphenylaminnatriumsulfonat; Äthyldiphenylaminnatriumsulfonat.

3. Verbindungen, die geeignet sind, jedoch nur bei Abwesenheit von Quecksilbersalzen: p-Toluylphenylamin, m-Toluylphenylamin.

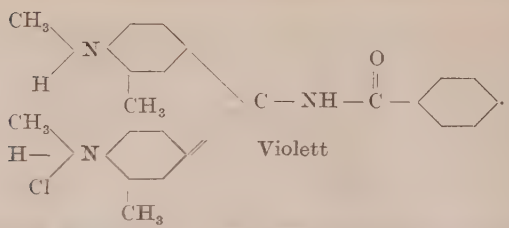
4. Verbindungen, die auch bei Gegenwart von Quecksilbersalzen verwendbar sind: Naphthidin; ferner ein Produkt, das bei der Einwirkung von Äthylsulfat auf Acetyldiphenylamin erhalten wird.

Benzoyl-Auramin G stellt nach Untersuchungen von J. T. Scanlan und J. D. Reid[2]) einen neuen Indikator für Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl dar.

Es wird hergestellt durch Benzoylierung der freien Auraminbase G (4, 4′-Dimethyldiamino-3, 3′-Dimethylbenzophenon-imin) und besitzt bei einer Wasserstoff-Ionen-Konzentration von 5—5.6 einen scharfen Farbumschlag von Gelb nach Violett gemäß folgender Umsetzung:



[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 6, 465 (1934). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition 7, 125 (1935).



Violett

Der einzige Nachteil bei der Verwendung von Benzoyl-Auramin G ist seine Hydrolyse, die zwar in neutraler Lösung und bei Raumtemperatur nur sehr langsam vonstatten geht, mit zunehmender Wasserstoff-Ionen-Konzentration oder Temperaturerhöhung dagegen schnell verläuft. Die Anwendung des neuen Indikators erfolgt mit 3—7 Tropfen einer 0,25%igen Lösung in Methanol.

Die Herstellung des Indikators geschieht wie folgt: Ein Gemisch von 3500 *ccm* Wasser, 25 *g* handelsüblichem Auramin G und 125 *ccm* Benzol wird mit einem Rührer kräftig gerührt; dann wird ein Überschuß an Ammoniak zugegeben und weitere 15 Minuten lang gerührt. Die Benzolschicht wird abgetrennt und die wäßrige Lösung mit weiteren 125 *ccm* Benzol ausgeschüttelt. Die vereinigten Benzollösungen werden mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und zur Trockne verdampft; der Rückstand wird über Calciumchlorid oder im Vakuum aufbewahrt. Die Ausbeute an Auramin G-Base beträgt etwa 11 *g*. 10 *g* der Base werden in 60 *ccm* Benzol gelöst, dazu gibt man eine Lösung von 8,5 *g* Benzoesäureanhydrid in 40 *ccm* Benzol zu und erhitzt das Ganze 5 Stunden lang am Rückflußkühler. Nach dem Abkühlen wird von einem etwaigen Niederschlag abfiltriert; zu der Lösung werden 150 *ccm* Petroläther zugegeben. Nach Stehen über Nacht hat sich das Produkt als eine schwere ölige Flüssigkeit abgeschieden, die abgetrennt und 2mal mit wenig Petroläther ausgeschüttelt wird. Daraufhin wird das Produkt 2—3mal mit 50 *ccm* Äther zum Sieden erhitzt, der Äther wird abgetrennt und mit dem gleichen Volumen Petroläther versetzt. Die aus der ätherischen Lösung erhaltenen Krystalle werden aus Chlorbenzol umkrystallisiert und als kleine gelbe Nadeln erhalten. Der Schmelzpunkt des reinen Produktes beträgt 176—177°. Bei der Vereinigung der Waschlösungen und bei ihrer Aufarbeitung wird weiteres Rohprodukt erhalten, das aus Chlorbenzol umkrystallisiert wird. Die gesamte Ausbeute beträgt etwa 2,5 *g* = 9% der theoretischen.

Auf die Verwendbarkeit von Brillantgelb und von Poirierblau C_4B als Indikatoren für acidimetrische Titrationen hat Bouchtal de la Roche[1]) kürzlich hingewiesen. Brillantgelb wird in 1%iger wäßriger Lösung angewendet. Seine Farbänderungen in Abhängigkeit von der Wasserstoff-Ionen-Konzentration sind folgende:

p_H 3,5—6	citronengelb	p_H 8,2—9,5	schwach karmin
„ 6,2—6,8	cadmiumgelb	„ 9,7—10,1	karminorange
„ 7—8	orangegelb	„ 10,4—13	karmin

Die untere Grenze der Lichtdurchlässigkeit bei der spektroskopischen

[1]) Bull. soc. chim. de France [5] **2**, 1148 (1935).

Prüfung derartiger Lösungen im kurzwelligen Gebiet der Lichtstrahlen ist folgende:

p_H-Wert der Lösung	Grenze der Lichtdurchlässigkeit Å	p_H-Wert der Lösung	Grenze der Lichtdurchlässigkeit Å
4,5	5025	7,7	5390
5,2	5050	8	5450
5,7	5075	9,5	5750
6,4	5130	10,4	5800
7,1	5210	13	5800

Für überschlägliche Prüfungen wird Brillantgelb zweckmäßig in der Form von Reagenspapier verwendet.

Poirierblau C_4B eignet sich vor allem für die Titration von Phosphorsäure, sowie von sauren Phosphaten, da sein Umschlagspunkt (p_H 10,4) gerade der Neutralisation der dritten Säurestufe der Phosphorsäure entspricht. Bei einer je 100 *ccm* Flüssigkeit 0,0275 *g* Poirierblau enthaltenden Lösung beträgt für 20—25 *mm* Schichtdicke das Gebiet der Lichtdurchlässigkeit bis herauf zu einer Wasserstoff-Ionen-Konzentration $p_H = 10$ 4100—5150 Å, für $p_H > 10{,}4$ 6000—7500 Å.

Lösliche Stärke zwecks Verwendung als Indikator hat J. B. Termansen[1]) nach 28 verschiedenen Methoden dargestellt. Die Prüfung der Präparate ergab, daß die lösliche Stärke die beste Wirksamkeit aufweist, wenn sie durch längeres Erhitzen im Autoklaven unter Druck gewonnen wird.

In einem weiteren Beitrag zur systematischen Indikatorenkunde haben nunmehr A. Thiel und D. Greig[2]) Studien über den Alkoholfehler der Indikatoren veröffentlicht. Bei der Untersuchung der Farbgleichgewichte des Phenolphthaleins in wäßrigem Alkohol zeigten sich merkwürdige Anomalien der Charakteristiken, die sich als Folgen inkonstanter Ionenstärken herausstellten. Bei konstanter Ionenstärke zeigt Phenolphthalein in Mischungen von Wasser und Alkohol grundsätzlich ein gleichartiges Verhalten wie in Wasser allein. Vergleichende Versuche mit Phenoltetrachlorphthalein lassen jedoch auf eine Verschiebung der Farbgleichgewichte in bestimmtem Sinn durch Alkoholzusatz schließen. Bei einer Reihe weiterer Indikatoren aus verschiedenen Stoffklassen wurde die Abhängigkeit der auf Konzentrationen bezogenen Umschlagskonstanten (k_c) vom Alkoholgehalt der Lösung bei konstanter Ionenstärke ermittelt. Hingegen ließ sich mit Hilfe der untersuchten Indikatoren bei einigen Säuren die analoge Konstante (k_c) für Wasser-Alkohol-Gemische messen und zur Herstellung von Puffermischungen von bestimmtem p_H-Wert benutzen. Schließlich konnte auch das Ionenprodukt des Wassers (K_{wc}) für einige Wasser-Alkohol-Gemische festgelegt werden. Einzelheiten müssen in der Originalarbeit nachgelesen werden. H. Brückner.

[1]) Arch. Pharm. og Chem. **41**, 533 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 2421 (1934). — [2]) Ztschrft. f. physik. Chem. A **172**, 245 (1935).

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

K. Schröder. D. Brzeziner. E. Einecke und **J. Harms.**

Nachweis und Bestimmung des Eisens[1]). Colorimetrische Eisenbestimmung. Die von L. N. Lapin und W. E. Kill[2]) empfohlene colorimetrische Eisenbestimmung mittels Sulfosalicylsäure haben F. Alten, H. Weiland und E. Hille[3]) einer Nachprüfung unterzogen, die sich auf die Gesamteisenbestimmung in alkalischer Lösung und die Ferrieisenbestimmung in saurer Lösung erstreckte. Ferner ermittelten die Verfasser noch den Einfluß der H-Ionen-Konzentration auf die Farbenintensität, die günstigste Zeitspanne zwischen Anfärben und Colorimetrieren, den Einfluß häufig vorkommender Begleitstoffe und die obere und die untere Erfassungsgrenze. Während die erstgenannten Autoren ihre Versuche mit Hehnerschen Cylindern anstellten, führten Alten und seine Mitarbeiter ihre Messungen mit dem Stufenphotometer der Firma Zeiss[4]) aus.

A. Bestimmung des Ferrieisens in saurer Lösung.

Durch dreiwertiges Eisen entsteht mit Sulfosalicylsäure (1, 2, 5-$COOH \cdot C_6H_3 \cdot OH \cdot HSO_3$) in saurer Lösung eine rote Färbung, die in bezug auf Ton und Empfindlichkeit der bekannten Ferrirhodanidfärbung sehr ähnlich ist. Sie wird nach Lapin und Kill mit sinkender Wasserstoff-Ionen-Konzentration immer gelber und schlägt beim p_H-Wert 7,9 vollständig in Gelb um. Während Lapin und Kill darauf hinweisen, daß der p_H-Wert der Lösung die Intensität der Sulfosalicylsäure-EisenIII-Reaktion beeinflusse, ohne genauere Angaben hierüber zu machen, konnten Alten und seine Mitarbeiter feststellen, daß die Farbenintensität der FeIII-Reaktion in saurer Lösung mit steigender H-Ionen-Konzentration stark abnimmt. Trotzdem erwies es sich als notwendig bei einem p_H-Wert von 2 zu arbeiten, da die in Pflanzensubstanzen und Bodenauszügen stets in größerer Menge vorhandene Phosphorsäure erst bei dieser hohen H-Ionen-Konzentration die Färbung nicht mehr beeinträchtigt. Ferner ergab sich, daß organische Säuren wie Citronensäure, Weinsäure und andere ebenfalls die Intensität der Färbung herabsetzen. Diese Störung ließ sich aber durch Verwendung des Sörensenschen Citrat-Salzsäure-Gemisches beseitigen. Diese Mischung besteht aus 7 Teilen 0,1 n-Salzsäure und 3 Teilen einer 0,1 m-Lösung von sekundärem Natriumcitrat; ihr p_H-Wert ist 1,93. Die Lösung des sekundären Natriumcitrats wird hergestellt durch Lösen von 21,01 *g* Citronensäure in 200 *ccm* n-Natronlauge und Auffüllen mit destilliertem Wasser auf 1000 *ccm*. S. P. L. Sörensen[5]).

---

[1]) Fortsetzung des Berichtes in dieser Ztschrft. **104**, 52 (1936). — [2]) Ztschrft. f. Hyg. Infekt.-Krankh. **112**, 719 (1931); vergl. diese Ztschrft. **92**, 128 (1933). — [3]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **215**, 81 (1933). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **90**, 74 (1932); **91**, 195 (1933). — [5]) Compt. rend. du Lab. de Carlsberg **8**, 35 (1909); vergl. hierzu diese Ztschrft. **56**, 27 (1917).

Die stark sauer reagierende wäßrige Sulfosalicylsäurelösung[1]) mußte durch Abstumpfen mit Natronlauge auf die p_H-Stufe 2,0 gebracht werden. Hierbei nimmt die Sulfosalicylsäurelösung in der Regel schon eine rote Farbe an und da auch das bei der Neutralisation der Versuchslösung als Indikator dienende α-Dinitrophenol bei dieser p_H-Stufe einen schwachen gelben Ton zeigt, mußte beim Colorimetrieren eine in gleicher Weise wie die Farblösungen hergestellte Kompensationslösung verwendet werden. Unter Beobachtung aller dieser Vorsichtsmaßregeln gelang es den Verfassern bei ihren mit 500 γ FeIII in 100 *ccm* Lösung angestellten Versuchen, den störenden Einfluß häufig vorkommender Begleitstoffe weitgehend auszuschalten (10 *mg* P_2O_5, 10 *mg* Ca). Die Beeinträchtigung der Extinktion durch organische Säuren (40 *mg* Citronensäure, 50 *mg* Weinsäure, und beide Säuren zusammen) wurde auf ein Minimum herabgedrückt. Auch die vor Lapin und Kill beobachtete Störung durch N_2O_3 war bei dieser Arbeitsweise sehr gering (mit 5 *mg* N_2O_3).

Bei einem Verhältnis 1:20 der Eisenmenge zu der des Mangans (500 γ Fe auf 10 *mg* Mn) erhöhte sich die Extinktion um rund 12%. Indessen dürfte ein derartiges Verhältnis von Fe:Mn in der Praxis kaum vorkommen. Einem Fe:Mn-Verhältnis von 1:1 würde ein Fehler von nur noch 0,6% entsprechen.

Bei der Messung von Lösungen, die 100—2000 γ FeIII in 100 *ccm* enthielten, ergab sich unter Verwendung der Farbenfilter S 47, S 50 und S 53[2]) keine wesentliche Änderung der Farbentiefe mit der Zeit, wenn die Ablesungen nach 1, 2, 3, 4 und 6 Stunden vorgenommen wurden. Alten und seine Mitarbeiter empfehlen, die Messung 2—4 Stunden nach dem Eintritt der Färbung vorzunehmen.

An Lösungen von 20—2000 γ FeIII in 100 *ccm* vorgenommene genaueste Absorptionsmessungen ergaben gute Proportionalität zwischen Konzentration und Extinktion für die Wellenlängen von 470—530 $m\mu$. Bei 2000 γ FeIII in 100 *ccm* liegt noch nicht die obere Grenze des Meßbereiches; mit stärkeren Lösungen wurden keine Versuche angestellt, da stärkere Eisengehalte ja durch geeignete Verdünnung herabgesetzt werden können. Bei Lösungen mit 20 und 50 γ FeIII in 100 *ccm* müssen zur Erlangung brauchbarer Resultate 150 *mm* lange Absorptionsröhren verwendet werden. Sieht man von der Verwendung solcher Absorptionsröhren ab, so liegt die untere Empfindlichkeitsgrenze bei 100 γ FeIII in 100 *ccm*.

Während Lapin und Kill angeben, daß FeII in saurer Lösung mit Sulfosalicylsäure keine Rotfärbung liefert, wollen Alten, Weiland und Hille eine geringe Rotfärbung durch FeII beobachtet haben, die in den ersten Stunden sehr stark, später nur langsam zunimmt. Infolgedessen

[1]) 10 *g* Sulfosalicylsäure in 20 *ccm* destilliertem Wasser gelöst; wenn der p_H-Wert 2 erreicht ist (Kontrolle durch Tüpfeln mit Tropäolinpapier), füllt man auf 100 *ccm* auf. — [2]) Zu der Filterbezeichnung bemerken Alten und seine Mitarbeiter (S. 82), daß sie die beim Stufenphotometer gebräuchliche sei und die Wellenlänge in 0,1 mμ bedeute. Die letztere Angabe kann aber nicht zutreffen, die Zahlen müßten ja dann lauten 4700, 5000 und 5300. In Wirklichkeit geben die Filternummern $^1/_{10}$ der in mμ gemessenen Wellenlängen an. Schr.

wurde bei der Bestimmung von FeIII in saurer Lösung bei Gegenwart von FeII stets ein etwas zu hoher, für die Bestimmung von FeII aus der Differenz Gesamt-Fe minus FeIII ein zu niedriger Wert gefunden. Alten und seine Mitarbeiter haben deshalb zur Beseitigung dieses Fehlers eine Korrektionstabelle aufgestellt, deren Benutzung an einem Beispiel erläutert wird. Eine Anzahl Beleganalysen mit stark wechselndem Verhältnis FeIII:FeII ergab an der Hand dieser Tabelle durchaus brauchbare und erheblich genauere Resultate als ohne Korrektion. Es wird eine ausführliche Arbeitsvorschrift für die Bestimmung von Ferri-Ionen mit Sulfosalicylsäure in saurer Lösung gegeben, deren Wiedergabe im Rahmen dieses Berichtes zu viel Raum beanspruchen würde. Es muß deshalb auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Soll in Gegenwart größerer Mn-Mengen die Bestimmung des Gesamteisengehaltes in saurer Lösung vorgenommen werden, so oxydiert man das zweiwertige Eisen nach Zugabe von 10 *ccm* n-Schwefelsäure und 2 *ccm* 30%igem Wasserstoffsuperoxyd durch 5 Minuten dauerndes Sieden. Nach dem Erkalten wird dann nach der gegebenen Vorschrift verfahren.

B. Die Bestimmung des Ferri- und Ferroeisens zusammen in alkalischer Lösung.

Die durch Sulfosalicylsäure mit FeIII und FeII in alkalischer Lösung erzeugte gelbe Färbung erwies sich ebenfalls als stark abhängig von der H-Ionen-Konzentration. Die Farbtiefe erreichte bei einem p_H-Wert von 12 ihr Maximum. Zur Einhaltung dieser Stufe erwies sich der Boratpuffer von S. P. L. Sörensen als sehr geeignet (5,4 Teile 0,1 n-Natronlauge werden mit 4,6 Teilen Boratlösung gemischt. Die Boratlösung nach Sörensen[1]) wird erhalten durch Lösen von 12,404 *g* Borsäure in 100 *ccm* kohlensäurefreier n-Natronlauge und Auffüllen zu 1 *l*). Ferner störten auch hier organische Säuren und Mangan. Der Einfluß der ersteren ließ sich ebenso wie in saurer Lösung durch Zugabe von 20 *ccm* 0,1 m-Dinatriumcitratlösung, wenn auch unter Schwächung der Farbentiefe beseitigen.

Die Färbung war auch hier sehr beständig. Die Messungen werden auch im alkalischen Gebiet am besten 2—4 Stunden nach Erzeugung der Farbe vorgenommen (mit Filter S 43).

Ferri- und Ferrolösungen von gleicher Konzentration zeigen die gleiche Farbtiefe[2]). Zwischen Konzentration und Extinktion besteht Proportionalität. Die Empfindlichkeitsgrenze ist dieselbe wie bei der Ferrieisenbestimmung in saurer Lösung. Die Angabe von Lapin und Kill, daß Alkalien, Erdalkalien, Al und P_2O_5 die Reaktion nicht stören, konnte bestätigt werden. Sind gleichzeitig P_2O_5 und Metalle der Erdalkali- und der Schwefelammoniumgruppe zugegen, so treten oft Trübungen

[1]) a. a. O. — [2]) Man vergleiche hierzu die Angaben von A. Thiel und O. Peter, diese Ztschrft. **103**, 161 (1935), die feststellen, daß der Ferrokomplex in ammoniakalischer Lösung durch den Luftsauerstoff sehr schnell zum Ferrikomplex oxydiert wird, daß in ammoniakalischer Lösung also alles Eisen als Ferrikomplex der Sulfosalicylsäure zugegen und der Ferrokomplex selbst offenbar farblos ist.

durch Bildung unlöslicher Phosphate auf, die nach 2 Stunden durch ein trockenes Filter in einen trocknen Kolben filtriert werden müssen. Im klaren Filtrat kann man dann die Colorimetrierung vornehmen.

Mangan fällt bei der p_H-Stufe 12 sehr leicht als Hydroxyd aus, und zwar bei den herrschenden Bedingungen in äußerst feiner, schwer filtrierbarer Verteilung. Bleibt das Mangan in Lösung, so erhöht es die Extinktion wesentlich. Versuche, das Mangan vor dem Colorimetrieren als Manganammoniumphosphat oder mit Ammoniumpersulfat in schwefelsaurer Lösung als Dioxydhydrat auszufällen, hatten kein befriedigendes Ergebnis, da beide Niederschläge beträchtliche Fe-Mengen mit niederrissen.

Beträgt die Mn-Menge weniger als die Hälfte der vorhandenen Fe-Menge, so kann der Mn-Gehalt vernachlässigt werden. Liegt das Verhältnis Mangan:Eisen über 1:2, so muß die Gesamteisenbestimmung in saurer Lösung ausgeführt werden, nach vorausgegangener Oxydation des zweiwertigen Eisens mit H_2O_2 in der vorhin angegebenen Weise.

Bezüglich der Einzelheiten der Arbeitsvorschrift für die Fe-Bestimmung in alkalischer Lösung muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

K. Schröder.

(Der Bericht wird fortgesetzt.)

Nickel, Kobalt. Eine Methode zur Bestimmung kleiner Zinkmengen in Handelsnickel, die auf der verhältnismäßig großen Beständigkeit des Nickelcyanids gegenüber der des Zinkcyanids beruht, beschreibt B. S. Evans[1]). Es wurde gefunden, daß Zinksulfid aus einer schwach essigsauren Lösung der Cyanide beider Metalle mit Schwefelwasserstoff frei von Nickel gefällt werden kann.

Die Ausführung der Methode gestaltet sich folgendermaßen:

10 *g* der Probe werden in verdünnter Salpetersäure (D 1,2) gelöst, die Lösung wird stark ammoniakalisch gemacht, erhitzt und einige Zeit stehen gelassen. Etwa sich absetzende Hydroxyde werden abfiltriert, gewaschen und in verdünnter Salpetersäure gelöst; die Fällung wird wiederholt. Zu den vereinigten Filtraten wird eine starke Kaliumcyanidlösung zugefügt, bis sich der anfänglich gebildete Niederschlag gelöst hat, worauf die Lösung unter Verwendung von Lackmuspapier schwach essigsauer gemacht wird. Nun wird in einem mit Zu- und Ableitungsrohr für Schwefelwasserstoff versehenen Kolben auf 60° C erhitzt. Man leitet Schwefelwasserstoff ein und bringt unter Einleiten bis zum Sieden. Sodann nimmt man vom Brenner und läßt bei verschlossenem Austrittsrohr unter dem Druck des Schwefelwasserstoffstroms erkalten. Der Niederschlag wird filtriert, mit 5%iger Ammoniumnitratlösung gewaschen und in verdünnter Salzsäure gelöst. Die Lösung wird mit 10 *ccm* Schwefelsäure (1:3) abgeraucht. Der Abdampfungsrückstand wird mit 50 *ccm* Wasser und 5 *ccm* Salzsäure aufgenommen und die Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt. Man filtriert vom Niederschlag ab und kocht bis zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs. Zu der Lösung

[1]) Analyst **60**, 464 (1935).

bringt man eine Lösung von etwa 2 *mg* Blei in Salpetersäure und 10 *ccm* konz. Citronensäurelösung, macht mit Ammoniak alkalisch und bringt 5 *ccm* gesättigter Kaliumcyanidlösung sowie 2—3 *ccm* einer Mischung gleicher Raumteile von Kaliumcyanid- und Schwefelnatriumlösung hinzu. Man kocht, damit sich der entstandene Niederschlag zusammenballt, filtriert und wäscht mit 5%iger Ammoniumchloridlösung aus. Das Filtrat wird in Gegenwart von Methylorange mit Schwefelsäure neutralisiert, auf 200—250 *ccm* verdünnt und mit 5 *ccm* Ameisensäure versetzt. Jetzt wird wie vorhin Schwefelwasserstoff eingeleitet, die kalte Flüssigkeit filtriert, das Zinksulfid mit Ammoniumnitrat enthaltendem Wasser gewaschen, mittels einiger Tropfen verdünnter Schwefel- und Salpetersäure in einen gewogenen Porzellantiegel hineingelöst und das Filter mit heißem Wasser nachgewaschen. Der Tiegelinhalt wird auf dem Wasserbad eingedampft. Auf einer Eisenplatte wird hierauf die Schwefelsäure abgeraucht; schließlich wird der Tiegel in einer Muffel erhitzt. Um die letzten Spuren freier Schwefelsäure, die noch beim Zinksulfat sein sollten, zu berücksichtigen, wird dieses in Wasser gelöst, die Lösung in Gegenwart von Methylorange mit 0,1 n-Alkalilauge titriert und der entsprechende Betrag in Abzug gebracht.

Nachweis und colorimetrische Bestimmung des Nickels mit Triäthanolamin.

Versetzt man eine Nickelsalzlösung in Abwesenheit von Kupfer, Eisen, Kobalt und Chrom mit einer wäßrigen Lösung von Triäthanolamin, $(CH_2OHCH_2)_3N$, so zeigt sich eine Blaufärbung, die beim Zusatz von überschüssiger Kalilauge in Gelbgrün und durch Ammoniak in Smaragdgrün übergeht. Ist die Nickellösung sehr konzentriert, dann entsteht ein Niederschlag von Nickelhydroxydul. Auch umgekehrt läßt sich diese von E. Jaffe[1]) beschriebene Reaktion zum Nachweis von Triäthanolamin benutzen; sie ist empfindlicher als die von F. Garelli und A. Tettamanzi[2]) empfohlene, mittels Kobaltsalzen, da sie noch Mengen von 0,02% Triäthanolamin nachzuweisen ermöglicht. Für eine colorimetrische Bestimmung des Nickels mit diesem Reagens gibt Jaffe an gleicher Stelle seine Ausführungsform an.

Zur Trennung von Nickel und Kobalt benutzte E. Raymond[3]) das gleiche Reagens. Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß in Anwesenheit eines Überschusses von Triäthanolamin ein in der Kälte und Hitze beständige Kobaltverbindung entsteht, während unter gleichen Bedingungen die Nickelverbindung sich unter Abscheidung von Nickelhydroxyd zersetzt. Eine glatte Trennung ist aber infolge der unvollständigen Fällung des Nickels zunächst nicht möglich.

Wird jedoch in alkalischer Lösung gearbeitet, so gelingt es, in der Wärme den Nickelkomplex vollständig zu zerlegen, während das Kobaltsalz unverändert in Lösung bleibt. Das Nickelhydroxyd ist leicht filtrierbar, muß aber von anhaftendem Alkali befreit werden. Im Filtrat kann,

[1]) Industria Chimica **9**, 151 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 642 (1934). — [2]) Industria Chimica **8**, 577 (1933); vergl. diese Ztschrft. **105**, 310 (1936). — [3]) Compt. rend. **200**, 1850 (1935).

nach vorheriger Zerstörung des Komplexsalzes durch Essigsäure, das Kobalt durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Die Gegenwart des Triäthanolamins verhindert die direkte Elektrolyse des Kobalts. Sie wird zwar anwendbar bei Zusatz einer größeren Menge von Ammoniumsulfat, ist aber unsicher infolge anodischer Oxydation des Ammoniaks. Diese Schwierigkeit läßt sich allenfalls durch Zusatz von Harnstoff zur neutralisierten Lösung beheben.

E. Raymond gibt für die Trennung folgende Anleitung:

Zur Lösung beider Metalle fügt man einen Überschuß (auf 1 Atom Metall 10 Mol. Triäthanolamin) einer 20%igen Triäthanolamin-Lösung, hierauf einen großen Überschuß von Natriumhydroxyd (auf 1 Atom Metall 100 Mol. Natriumhydroxyd) hinzu, verdünnt und bringt zum Kochen. Das ausgefällte Nickelhydroxyd wird abfiltriert und mit 0,1 n-Sodalösung gewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft; der Niederschlag wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung elektrolysiert. Das Filtrat wird mittels Schwefelsäure neutralisiert, mit etwa 150 Mol. Harnstoff auf 1 Atom Metall versetzt und gleichfalls der Elektrolyse unterworfen. Durchaus zu vermeiden ist das Hineinbringen von Eisen, da sich dieses Metall hier wie das Kobalt verhält und dessen Resultat erhöht. Beigefügte Analysen lassen eine sehr gute Übereinstimmung mit den angewendeten Mengen erkennen.

Die Bestimmung des Nickels in Nickelbädern. Neben den elektrolytischen und maßanalytischen Verfahren empfiehlt E. Werner[1]) für die Bestimmung des Nickels in Vernickelungsbädern eine colorimetrische Methode, die als genügend genau für die Bedürfnisse der Praxis angesehen wird. Mittels bekannter Nickellösungen werden Vergleichsfarben hergestellt.

Eine Methode zur Titration von Kobalt mit Ferricyanid veröffentlichen O. Tomíček und F. Freiberger[2]). Die Titration wird potentiometrisch und — da es sich um einen Oxydationsvorgang handelt — im Kohlendioxydstrom durchgeführt. Dazu ist ein mit mehrfach durchbohrtem Stopfen versehener Kolben notwendig, der die Zu- und Ableitung des Kohlendioxyds, die Einfügung der Elektroden, eines Kochsalzhebers als Verbindung zur Kalomelelektrode, des Thermometers, der Bürettenspitze und eines kleinen Tropftrichters zum Einfließenlassen von Ammoniaklösung gestattet. Es soll in alkalischer Lösung titriert werden, und zwar werden in Gegenwart von Ammoniak die besten Resultate erhalten; der Potentialsprung ist in diesem Falle scharf. Größere Mengen von Ammoniumchlorid, -sulfat oder -nitrat sind unschädlich, sie scheinen sogar das Auftreten des Endpunktes günstig zu beeinflussen.

Zur Ausführung der vorgeschlagenen Methode werden 20—30 *ccm* der Kobaltchlorid-, -sulfat- oder -nitratlösung in das Kölbchen gebracht; man setzt den Stopfen auf und leitet bei 10° C einen luftfreien Kohlen-

[1]) Oberflächentechnik **12**, 122 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 561 (1935). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **57**, 801 (1935).

dioxydstrom 10—15 Minuten lang durch. Dann läßt man 40—60 *ccm* 10%iges Ammoniak durch den Tropftrichter einlaufen und kühlt weiter. Schließlich wird eine 0,1 m- oder 0,05 m-Kaliumferricyanidlösung bis zum Potentialknick zugesetzt. Dabei färbt sich die Lösung und die Farbe vertieft sich allmählich zu einem dunklen Rot. Zu beachten ist ein möglichst rasches Titrieren, Vermeiden von Luftzutritt, Zubringen des Ammoniaks vor der Titration und eine Ammoniakkonzentration von 3 n in der Reaktionslösung.

Versuche haben gezeigt, daß größere Nickelmengen die Titration nicht stören, so daß es möglich ist, kleine Kobaltmengen in metallischem Nickel auf diesem Wege zu ermitteln. Zweiwertiges Kupfer, Zink und fünfwertiges Arsen nehmen an der Reaktion nicht teil, während Ferroeisen, sowie dreiwertiges Arsen nicht anwesend sein dürfen. Kleine Ferroeisenmengen stören nicht, größere dagegen sehr, weil der sich bildende Eisenhydroxydniederschlag Kobalt einschließt. Man kann das Eisen dann entweder durch einen Weinsäurezusatz unwirksam machen oder ausäthern. Mangan wird durch Ammoniumpersulfat, in Gegenwart von Silber als Katalysator, abgeschieden. Chrom in dreiwertiger Form, Chromat, Molybdat und Metavanadat können zugegen sein.

D. Brzeziner.

Edelmetalle. Über eine Verbesserung der Mohrschen Silbertitration. Nach Beobachtungen von A. Lottermoser und Walter Lorenz[1]) ließen sich Chloride der Alkalien und Erdalkalien mit Natriumchromat als Indikator unter Zusatz von Calciumcarbonat nicht genau titrieren. Die Verfasser fanden, daß durch einen Zusatz von 5—10 *ccm* einer 0,1%igen Agar-Agar-Lösung die Störung beseitigt wurde. Durch den Agar-Agar-Zusatz wird die Form des Chlorsilberniederschlages verändert. Die Bildung eines stark okkludierenden zusammengeballten Niederschlages wird verhindert und damit auch die Möglichkeit des Einschlusses von Flüssigkeitsteilchen der zu titrierenden Lösung.

Zur Wiedergewinnung von Silber und Jod aus Silberjodid. Zur Überführung des Jodsalzes in die Chlorverbindung wurde bereits die Anwendung von Chlor, Salzsäure und Ferrichlorid vorgeschlagen.

J. R. Spies[2]) verwendet zur Zersetzung des Jodsilbers Königswasser und geht zur Wiedergewinnung beider Bestandteile folgendermaßen vor:

Auf 75 *g* (0,32 Mol.) fein verteiltes Jodsilber werden 61 *ccm* konz. Salpetersäure und 162 *ccm* konz. Salzsäure gebracht; nun wird gerührt, bis sich die anfänglich heftige Reaktion gemäßigt hat. Hierauf wird 25 Minuten auf dem Wasserbad unter öfterem Umschwenken erwärmt, auf etwa 250 *ccm* verdünnt und in Eis gekühlt. Das Chlorsilber wird abfiltriert, gewaschen und in 400 *ccm* konz. Ammoniak gelöst; zu der leicht getrübten Lösung wird überschüssiges Natriumhyposulfit ($Na_2S_2O_4$) zugefügt, wodurch das Silber als solches ausfällt. Dieses wird abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

[1]) Kolloid-Ztschrft. **68**, 201 (1934). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 118 (1935).

Die vorhin erhaltene verdünnte Königswasserlösung wird mit Natronlauge bis zur schwach sauren Reaktion abgestumpft und mit einer Lösung von 9,3 *g* Natriumhyposulfit versetzt. Das sich ausscheidende Jod wird unter Benutzung eines Büchnertrichters auf ein gehärtetes Filter abfiltriert, mit Eiswasser gewaschen und in einem Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Im Filtrat wird zuweilen nach Zusatz von weiterem Hyposulfit noch eine kleine Nachfällung erhalten.

Zur Unterscheidung von Silbercyanid und Silberrhodanid geben L. M. Kuhlberg und J. A. Ssemenzow[1]) eine einfache Methode an, die auf der verschiedenen Flammenfärbung beim Verbrennen der beiden Körper beruht. Das Cyanid verbrennt mit violetter, das Rhodanid mit blauer Flamme. Die bei der Zersetzung des Rhodanids auftretende Schwefelflamme überdeckt die violette Cyanfärbung.

Die Bestimmung des Feingehaltes von Silberlegierungen durch Strichprobe beschreibt ausführlich K. Bihlmaier[2]).

Diese praktische und kurzhandige Methode beruht auf dem Vergleich der Strichfarbe der zu prüfenden mit der bekannter Legierungen auf einem Probierstein. Als Vergleichslegierungen werden Nadeln verwendet, deren Feingehalt zu 25, 50 und 100 Tausendstel Silber abgestuft ist. Bei einiger Übung gelingt es, Unterschiede von $^{30}/_{1000}$ und weniger zu erkennen.

Der Angriff von Schwefelsäure auf Platin-, Gold- und Silberlegierungen und seine Bedeutung für die Dokimasie. Durch eine Arbeit von K. W. Fröhlich[3]) ist für die Erhöhung der Genauigkeit bei der Edelmetallscheidung ein wertvoller Beitrag geliefert worden. Der Verfasser weist auf Fehlerquellen in der Scheidung hin, die bisher unaufgeklärte Differenzen zeitigten.

Das rohe Edelmetallkorn, das beim Abtreiben auf der Kupelle zurückbleibt und aus Platin, Gold und Silber besteht, soll nach den üblichen Vorschriften 3mal mit heißer konz. Schwefelsäure behandelt werden, um es vom Silber zu befreien. Dieses Verfahren beruht auf der Annahme, daß Platin und Gold dabei nicht angegriffen werden. Nun ist aber, wie Fröhlich nachweist, die Löslichkeit des Platins und des Goldes in heißer Schwefelsäure, besonders bei binären und ternären Legierungen nicht unwesentlich. Auch ergaben Versuche, daß Platin beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 260° C unangegriffen blieb, bei einer nur um 20° C höheren Temperatur aber nicht. Um ein vollständiges Herauslösen des Silbers zu erreichen, sind jedoch höhere Erhitzungstemperaturen nötig.

Um die dadurch entstehenden Verluste herunterzudrücken hat Fröhlich das Verfahren dahin abgeändert, daß er eine Schwefelsäure verwendet, in der er bei 200° C etwa 0,5% Arsenik gelöst hat. Die Dauer

[1]) Ukrain. chem. Journ. **8**, 168 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1067 (1935). — [2]) Mitt. Forsch.-Inst. Probieramtes Edelmetalle Staatl. höheren Fachschule Schwäb.-Gmünd **9**, 22 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1222 (1935). — [3]) Ztschrft. f. Elektrochem. **41**, 207 (1935).

der Säurebehandlung soll je etwa 10 Minuten betragen und die Erreichung der Höchsttemperatur von 337° möglichst rasch angestrebt werden. Dadurch werden die Fehler beim Gold auf $^1/_5$—$^1/_6$ und beim Platin auf $^1/_{10}$—$^1/_{20}$ der bisherigen verringert.

Bei der Wiedergewinnung des Silbers aus der Schwefelsäure ist darauf zu achten, daß die Bildung von Arsenwasserstoff aus gesundheitlichen Rücksichten vermieden wird.

Behufs Trennung des Rutheniums von den anderen Platinmetallen scheidet R. Gilchrist[1]) auf Grund der bei seinen bisherigen Arbeiten gemachten Erfahrungen das Ruthenium als Hydroxyd ab und reduziert dieses zu Metall. Aus der 40 Vol.-% Salpetersäure enthaltenden Lösung der Platinmetalle wird zunächst das Osmium abdestilliert. Der Destillationsrückstand wird durch wiederholtes Eindampfen mit Salzsäure auf dem Wasserbad von Salpetersäure befreit, sodann mit 10 *ccm* Schwefelsäure bis zur Entwicklung von Schwefelsäuredämpfen erhitzt. Die Lösung, einschließlich des sich etwa ausscheidenden Platins, wird in den vorher benutzten Destillierkolben gespült, mit Wasser auf ein Volumen von etwa 100 *ccm* gebracht und unter Zusatz von 100 *ccm* 10%iger Kaliumbromatlösung und unter Durchleiten eines Luftstromes 2 Stunden destilliert. Als Vorlage dienen drei Kolben, die sämtlich mit 50 *ccm* mit schwefliger Säure gesättigter Salzsäure (1 : 1) beschickt sind. Der Inhalt der Vorlagen wird bis zur Bildung einer Salzkruste eingedampft, mit 10 *ccm* Salzsäure ½ Stunde digeriert und durch Erhitzen mit 50 *ccm* Wasser in Lösung gebracht. Etwa sich abscheidende Kieselsäure wird abfiltriert und das Filter mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Die Lösung wird auf etwa 200 *ccm* verdünnt, zum Kochen erhitzt und mit einer filtrierten 10%igen Natriumbicarbonatlösung versetzt, bis eine Fällung entsteht und ein p_H-Wert von 6 erreicht ist. Zugesetzter Bromkresolpurpur schlägt dabei von Gelb in Blau um. Der Niederschlag wird nach 5 Minuten dauerndem Kochen filtriert, das Filter zuerst mit 1%iger, hernach mit 2,5%iger Ammonsulfatlösung gewaschen, vorsichtig im Porzellantiegel verascht und zunächst bei Luftzutritt und dann im Wasserstoffstrom geglüht. Nun wird der Metallrückstand noch mit heißem Wasser ausgezogen, filtriert, wie eben erwähnt geglüht und das Rutheniummetall gewogen. Die Beleganalysen zeigen eine sehr gute Übereinstimmung. D. Brzeziner.

Lanthan. Cer. Thorium. In einer etwas unklaren und in seltsamen Ausdrücken niedergeschriebenen Arbeit berichtet F. M. Schemjakin[2]) über Farbreaktionen des Cers, Thoriums, Lanthans und einiger Elemente der Ammoniumsulfidgruppe mit Pyrogallol. Läßt man auf eine 1—2%ige Lösung von $Ce(NO_3)_3$ oder $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ 10%iges Ammoniak, und dann Pyrogallol, das als 2%ige Lösung angewendet wird, einwirken, so erhält man eine dunkelblaue bis violette Trübung oder einen gleichgefärbten Niederschlag der Hydroxyde. Erwärmung bis zum Kochen stört nicht. Der Niederschlag von CerIII-

[1]) Bureau Standards Journ. Research Paper **12**, Nr 655, 283 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 809 (1934). — [2]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **217**, 272 (1934).

hydroxyd ist etwas heller als der des CerIV-hydroxydes. Bei Verwendung von viel Ätzkali an Stelle von Ammoniak entsteht ein dunkelgrauer, voluminöser Niederschlag. Wenig Ätzkali verursacht eine Rotbraunfärbung. Äthylendiamin zeigt eine dem Ammoniak analoge Wirkung. In neutraler oder schwefelsaurer Lösung tritt mit Pyrogallol keine Färbung auf. Gibt man erst Pyrogallol und dann Ammoniak zu der Cerlösung, so erhält man zunächst einen farblosen, voluminösen Niederschlag, der sich langsam blau färbt. Während sich der gefärbte CerIV-hydroxyd-Niederschlag beim Stehen an der Luft nicht verändert, tritt bei dem violetten CerIII-hydroxyd eine Verfärbung nach Rotbraun auf; worauf diese beruht, ist nicht bekannt.

Im Gegensatz zu einer Reaktion mit essigsaurem Benzidin, das nach F. Feigl[1]) in alkalischer Lösung mit vierwertigem Cer und unter etwas anderen Bedingungen auch mit Mangan, Kobalt, Blei und Wismut blaue Färbungen ergibt, ist die fliederfarbene Färbung mit Pyrogallol nur bei drei- und vierwertigem Cer beobachtet worden, während $Fe^{\cdots}$, $Cr^{\cdots}$, CrO_4'', $Al^{\cdots}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $UO_2^{\cdot\cdot}$ entweder überhaupt keine oder nicht spezifisch gefärbte Niederschläge geben. Die Pyrogallolreaktion tritt sowohl mit CeIII, als auch mit CeIV ein.

Dagegen erhält man mit Titantrichlorid einen ockerbräunlichen, mit Lanthannitrat einen hellbraunen und mit Thoriumnitrat einen rosafarbenen Niederschlag.

Auch in Gemischen mit anderen Elementen läßt sich das Cer nachweisen. In Anwesenheit von 10 Teilen Thoriumnitrat, 10 Teilen Lanthannitrat und 1 Teil Cernitrat tritt in ammoniakalischer Lösung auf Zusatz von Pyrogallol sofort die charakteristische Fliederfarbe auf.

Zum Nachweis des Cers bedient man sich der folgenden Arbeitsvorschrift: Zu 1—4 *ccm* 1%iger Pyrogallol-Lösung gibt man einige Tropfen der zu prüfenden Lösung und einen Tropfen 10%igen Ammoniaks hinzu. Bei Anwesenheit von Cer bildet sich je nach der Konzentration das violette Sol oder Gel. Ob eine stöchiometrische Verbindung entsteht oder nur Adsorption stattfindet, ist nicht untersucht worden.

Mit der angegebenen Methode lassen sich noch Cer-Konzentrationen von $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ *g* je *ccm* nachweisen. E. Einecke und J. Harms.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Strohecker.

Stickstoffbestimmungen in Lebensmitteln. Zur titrimetrischen Stickstoffbestimmung in Ammoniumsalzen und in Lebens-

[1]) Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 2. Aufl., S. 253 (1935).

mitteln empfehlen N. W. Schirokow und W. Wolowinskaya[1]) folgendes Verfahren:

a) Ammoniakstickstoff in Salzen: 25 *ccm* einer filtrierten 4—80 *mg*-% Ammoniakstickstoff enthaltenden Salzlösung werden in einem 50 *ccm*-Kölbchen allmählich mit 5 *ccm* 0,2 n-Silbernitratlösung und mit 15 *ccm* n-Natriumcarbonatlösung versetzt. Nach dem Auffüllen wird filtriert. In 25 *ccm* des klaren (!) Filtrats wird nach dem Ansäuern mit 2 *ccm* 4 n-Schwefelsäure das Silber-Ion mittels 0,05 n-Rhodanidlösung in Gegenwart von 2 *ccm* gesättigter Eisenammoniumalaunlösung zurücktitriert. 1 *ccm* Rhodanidlösung = 1,4 *mg* N.

$$\% \, N = \frac{[(0{,}0014 \times 2a) \pm b] \times V \times 100}{25 \times d}.$$

a = verbrauchte *ccm* Rhodanidlösung. V = Gesamtvolumen,
b = Korrektur nach Tabelle für 25 *ccm* Ausgangslösung,
d = Einwage in *g*.

Stickstoff *mg*	Vorzeichen der Korrektur	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
1	—	0,34	0,34	0,34	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,32	0,32
2	—	0,32	0,32	0,32	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,30	0,30
3	—	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
4	—	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
5	—	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
6	—	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
7	—	0,30	0,29	0,27	0,26	0,25	0,25	0,23	0,21	0,20	0,18
8	—	0,17	0,16	0,15	0,13	0,12	0,11	0,10	0,09	0,07	0,06
9	—	0,05	0,04	0,03	0,02	0,01	0,01	0,00	—	—	—
9	+	—	—	—	—	—	—	—	0,01	0,02	0,03
10	+	0,03	0,04	0,04	0,05	0,05	0,06	0,07	0,07	0,08	0,08
11	+	0,09	0,11	0,14	0,16	0,19	0,21	0,23	0,26	0,28	0,32
12	+	0,35	0,36	0,37	0,38	0,39	0,40	0,41	0,42	0,43	0,44
13	+	0,45	0,46	0,48	0,49	0,50	0,52	0,53	0,55	0,55	0,57
14	+	0,58	0,59	0,60	0,61	0,62	0,62	0,63	0,64	0,65	0,66
15	+	0,67	0,67	0,68	0,68	0,69	0,69	0,69	0,70	0,70	0,71
16	+	0,71	0,71	0,72	0,72	0,73	0,73	0,74	0,74	0,74	0,75
17	+	0,75	0,76	0,78	0,79	0,80	0,81	0,83	0,84	0,85	0,87
18	+	0,88	0,89	0,90	0,92	0,93	0,94	0,95	0,96	0,98	1,00

b) Zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs in Lebensmitteln werden 0,5—1,5 *g* Substanz mit 5—7 *ccm* konz. Schwefelsäure, 2 *ccm* 5%iger Kupfersulfatlösung und 2—3 *g* Kaliumsulfat verbrannt. Danach nimmt man mit 20—25 *ccm* Wasser auf, neutralisiert unter Kühlen mit 12 bis 15%iger Natronlauge, bis der Kupferhydroxydniederschlag nicht mehr

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **70**, 240 (1935).

verschwindet, und füllt nach dem Abkühlen zur Marke auf. 25 *ccm* des Filtrates (eine etwaige Blaufärbung wird durch 1—2 Tropfen verdünnte Schwefelsäure zerstört) werden wie unter a) beschrieben behandelt.

Die Methode beruht darauf, daß sich der Silberkomplex $[Ag(NH_3)_2]$ bildet; der Silberüberschuß wird als Carbonat gefällt und abfiltriert. Die in den Komplex übergetretene Silbermenge wird dann titrimetrisch erfaßt.

Die Abkürzung der Methodik der quantitativen Bestimmung von Eiweißstoffen und stickstoffhaltigen Substanzen in Nahrungsmitteln behandelt E. B. Goldstein[1]). Er rät ab von Oxydationsmittelzusätzen (Perhydrol, Permanganat) zur Beschleunigung der Verbrennung, da diese Substanzen Stickstoffverlust im Gefolge haben. Empfohlen wird dagegen der Zusatz von Kupferstaub (0,05—0,1 *g*) oder von Kaliumchlorid (5—10 oder 15 *g*). Die bei der Verbrennung gebildeten Ammoniumsalze werden durch Formoltitration bestimmt, die auf der Erfassung der bei der Einwirkung von Ammoniak auf Formalin infolge Hexamethylentetraminbildung frei werdenden Säure beruht.

Mit der Untersuchung von Fleisch- und Knochenmehlen hat sich G. A. Lawrence[2]) befaßt. Er weist darauf hin, daß bei der Analysierung derartiger Mehle unsichere Ergebnisse dadurch erhalten werden, daß man den Proteingehalt mit Hilfe des Faktors 6,25 berechnet. Der Stickstoffgehalt des in den Fleischmehlen enthaltenen Proteins unterliegt nämlich großen Schwankungen. R. Strohecker.

Untersuchung von Milch und Milchprodukten. Bei Untersuchungen über die Milchkryoskopie fanden I. J. Ryan und G. T. Pyne[3]), daß der Ausdruck

$$(R_S - R_w) + 36{,}6\,C + 32{,}0\,P$$

[R_S = Refraktion des Serums, R_w = Refraktion des Wassers, C = *g* NaCl in 100 *g*, P = lösliche Phosphorsäure (P_2O_5) in 100 *g*], dem Gefrierpunkt annähernd proportional ist, also als verbesserte Molekularkonstante angesprochen werden kann. Bei 40 Einzelmilchproben lag der Wert der Konstanten zwischen 32,32 und 34,33, bei Mischmilch zwischen 32,64 und 33,84. Besonders zum Nachweis der Wässerung ist diese Molekularkonstante geeignet. Zur Bestimmung von Refraktion, von Chlor- und Phosphatgehalt wird das Calciumnitratserum empfohlen.

Mit dem Studium des Wärmeaustausches bei den Apparaten von J. Hortvet[4]) und von G. W. Monier-Williams[5]) zur Bestimmung des Gefrierpunktes der Milch hat sich J. R. Stubbs[6]) befaßt. Bei dem Vergleich der beiden Apparaturen ergibt sich, daß in beiden Fällen eine Restwärmeübertragung erfolgt. Wenn in dem das Gefrierrohr umgebenden Raum kein Alkohol vorhanden ist, unterliegt einerseits

[1]) Problems Nutrit. (russ.) **3**, 30 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1462 (1935). — [2]) Analyst **60**, 611 (1935). — [3]) Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. **21**, 113 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1627 (1935). — [4]) Vergl. diese Ztschrft. **71**, 146 (1927). — [5]) Vergl. diese Ztschrft. **97**, 70 (1934). — [6]) Analyst **60**, 600 (1935).

die zu prüfende Milch dem Einfluß des Kühlbades, das Wärme an sich zieht, andrerseits überträgt die umgebende Luft Wärme, wie solche auch durch das Rühren gebildet wird. Der hierdurch bedingte Fehler ist bei der Hortvet-Apparatur größer als bei derjenigen von Monier-Williams. In einer zweiten Arbeit empfiehlt J. R. Stubbs[1]) eine modifizierte Hortvet-Apparatur zur Bestimmung des wahren Gefrierpunktes von Milch. Die Abweichung von der ursprünglichen Anordnung besteht darin, daß Gefrierpunktsröhren Verwendung finden, bei denen infolge anderer Ausmaße zwischen Rohr und Metallkapsel des Kühlbades ein Zwischenraum von 2,5 *mm* bleibt. Wenn man bei dieser Anordnung die Temperatur des Kühlbades auf $-3{,}0^0$ hält und außerdem den Alkohol beseitigt, tritt die Restwärmeübertragung nicht ernstlich in Erscheinung.

Bezüglich der Gefrierpunktsbestimmung der Milch weist J. Vukow[2]) darauf hin, daß die Säurekorrektur eine Fehlerquelle bilden kann. Bei Einzelgemelken ist eine Umrechnung der festgestellten Gefrierpunktswerte auf einen Basis-Säuregrad nicht zulässig, besonders dann nicht, wenn Milch von Tieren mit gestörter Sekretion vorliegt. Dagegen ist bei Mischmilchproben die Säurekorrektur statthaft. Die Korrektur bei Milchproben, deren Säuregrad unter 7^0 liegt, muß jedoch unterbleiben.

In einer Arbeit über Zusammensetzung und Refraktometrie des Bleiserums der Milch weisen S. Rothenfußer und F. Widenbauer[3]) auf die Vorteile des Bleiserums gegenüber dem Chlorcalciumserum hin. Ersteres wird erhalten durch Zusatz von 5% Bleiessig zur Milch.

Zum Nachweis der Erhitzung empfiehlt P. Weinstein[4]) die Amylaseprobe. Das Verfahren, das der Verfasser „Schüttelmethode" nennt, benötigt folgende Lösungen: 1. 0,5%ige Stärkelösung. 2. Wäßrige Jodlösung (1 *g* J + 2 *g* KJ in 300 *ccm* Wasser). 3. Essigsäure von 5 Vol.-%. Zunächst wird der Säuregrad der Milch ermittelt und nach folgender Formel auf 4—5° reduziert

$$(100 + x) : (a - x) = 100 : 5,$$

in der x die gesuchte Anzahl *ccm* 0,25 n-Lauge und a der festgestellte Säuregrad ist. Formaldehydhaltige Milch ist nur bedingt tauglich, das heißt, wenn sie weniger als 5 Tropfen 30—35%ige Formaldehydlösung auf 100 *ccm* enthält und bereits 24 Stunden alt ist. *Ausführung:* 100 *ccm* Milch werden zunächst mit einem Tropfen Formaldehyd (30%ig) versetzt. In 7—8 Reagensröhren (18 *cm* lang, 20 *mm* lichte Weite) werden je 10 *ccm* Milch gebracht und mit 0,6: 1,2: 1,8 usw. *ccm* Stärkelösung versetzt. Nach dem Mischen bringt man in ein auf 28—30° erwärmtes Wasserbad, das während der Bebrütung ($2^1/_2$—3 Stunden) auf 22—25° sinkt. Nach $2^1/_2$—3 Stunden kühlt man auf 16—18° ab, versetzt mit je 3,5 *ccm* Jodlösung und mischt. Danach setzt man je 2 *ccm* Essigsäure zu und schüttelt kräftig um. Nach 5—10 Minuten setzt sich eine hohe gefärbte

[1]) Analyst **60**, 607 (1935). — [2]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **67**, 639 (1934). — [3]) Milchwirtschaftl. Forsch. **16**, 388 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, II, 860 (1934). — [4]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **68**, 73 (1934); vergl. hierzu diese Ztschrft. **103**, 65 (1935).

oder ungefärbte Serumschicht ab. Bei ordnungsmäßig molkereimäßig erhitzter Milch ist die Serumschicht in den Röhrchen blau bis blauviolett, bei Rohmilch sind die ersten 4 Röhrchen bestimmt ungefärbt, d. h. ohne Blau- oder Blauviolettfärbung. Auch die Kurzzeiterhitzung (30—45 Sekunden auf 71—74°) läßt sich mit der Methode nachweisen.

In einer Arbeit über den Nachweis der Milchpasteurisierung betont M. F. Bengen[1]) nochmals die Brauchbarkeit seiner Methode zur Ermittelung der Trübungstemperatur. Eine Probe auf Pasteurisierung empfiehlt auch H. W. Leahy[2]). Die Methode beruht auf der Amylasenwirkung: 10 *ccm* Milch werden mit 0.5 *ccm* Kochsalz-Stärkereagens (0.4 *g* lösliche Kartoffelstärke + 20 *g* NaCl in 100 *ccm* Wasser) gemischt und 4 Stunden bei 30° bebrütet. Danach setzt man zur Inaktivierung der Amylase 2 *ccm* Chloroform-Eisessig (1 + 1 Vol.) zu, schleudert 15 Minuten kräftig und vermischt die klare, abgegossene Lösung mit wenigen Tropfen frischer 0,005 n-Jodlösung. Bei pasteurisierter Milch tritt Blaufärbung auf, bei 1% Rohmilch tritt Blaupurpur-Färbung, bei 3% eine Rot- und bei 5% eine Gelbfärbung auf. Nach 30 Minuten langem Pasteurisieren auf 56.7° erhält man rote, auf 60° blaupurpurne Töne.

Über die Methylenblauprobe bei Süßrahm berichtet H. Macy[3]). Als brauchbar erwies sich eine Methylenblaulösung, die 3mal so stark war als üblich. Der Bakteriengehalt war der Reduktionszeit umgekehrt proportional. Rahmproben mit weniger als 0,21% Säure zeigten keine direkte Beziehung zwischen Reduktionszeit und Säuregehalt, auch der Fettgehalt war ohne wesentlichen Einfluß. Hygienische Zustände und Kühlmethoden in den Milchfarmen spiegelten sich in den Reduktionszeiten wieder. Auch zur Feststellung der Qualität der Butter, bezw. des zu ihrer Herstellung verwendeten Rahmes war die Methode brauchbar. A. C. Fay[4]) weist darauf hin, daß die Methylenblaureduktion durch Formaldehyd beschleunigt wird. Diese Beobachtung ist allerdings in Deutschland schon lange bekannt und hat Ausdruck in der sogenannten Schardingerreaktion gefunden. A. C. Fay gründet auf diese Beobachtung einen Formaldehydnachweis.

Eine neue Methode zur Bestimmung der Proteinstoffe der Milch empfiehlt L. Buruiana[5]): 1 *ccm* Milch wird in einem Reagensrohr mit 6—7 *ccm* Salpetersäure (D 1.39—1.40) unter Verwendung eines Steigrohrs 2 Minuten gekocht. Nach dem Abkühlen setzt man 40%ige Natronlauge in geringem Überschuß zu, wobei die Temperatur 30° nicht übersteigen darf (Milchzucker!), und füllt auf 100 *ccm* auf. Das Filtrat, das innerhalb 5 Minuten erhalten wird, colorimetriert man gegen eine Standardlösung (18.6 *ccm* 0.1 n-$K_2Cr_2O_7$-Lösung + 2.7 *ccm* 0.1 n-$KMnO_4$-Lösung). Die Färbung der Lösung entspricht 60 *mg* Casein in 100 *ccm*.

[1]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **68**, 80 (1934). — [2]) Ann. Rep. int. Ass. Dairy Milk Inspectors **23**, 93 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1800 (1935). — [3]) Agr. Exp. Stat. St. Paul, Minnesota Bull. **310** (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1800 (1935). — [4]) Journ. Dairy Sci. **18**, 327 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1627 (1935). — [5]) Lait **13**, 1214 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105, I, 1409 (1934).**

Die colorimetrischen Messungen müssen 15 Minuten nach der Neutralisation beendet sein, da die Färbung wieder abnimmt. Das Reincasein bestimmt man in der Weise, daß man aus 1 *ccm* Milch das Casein mittels 2%iger Essigsäure ausfällt, abfiltriert auswäscht und dann den Rückstand mit 5—6 *ccm* Salpetersäure behandelt. Die weitere Behandlung geschieht wie oben.

Zur Formoltitration von Milchprotein bemerkt G. Th. Pyne[1]), daß der Umrechnungsfaktor für Milchprotein während der Lactationsperiode von 1,69 auf 1.80 für 1 *ccm* n-Natronlauge ansteigt. Auch der Faktor für das Säureprotein steigt, und zwar von 1.33 auf 1.59. Dagegen liegt der Faktor für das Caseinogen konstant bei 1,87, so daß der Gehalt an Caseinogen durch Formoltitration mit ebenso großer Genauigkeit bestimmt werden kann wie das Gesamtprotein.

Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung der Milchporteine beschreiben auch A. D. Stewart und D. Das Mitra[2]). Zu 2 *ccm* Milch, bezw. 4 *ccm* einer 0,02%-igen Tyrosinlösung in 0,1 n-Salzsäure werden je 25 *ccm* Wasser und 2 *ccm* 5 n-Natronlauge zugesetzt. Nach dem Umschütteln gibt man 3 *ccm* Phenolreagens zu und füllt auf die Marke auf. Nach 10 Minuten wird filtriert und nach weiteren 5 Minuten colorimetriert. 12 *mg* Kuhmilchprotein, bezw. 15.2 *mg* Büffelmilchprotein entsprechen 1 *mg* Tyrosin. Im Mittel betrug bei Frauenmilch dieser Faktor 13,2, er schwankte in der ersten Lactationswoche zwischen 10,18 und 15.

Mit dem klinisch-chemischen Nachweis von Verschiebungen im Stickstoffverhältnis in der Kuhmilch haben sich R. Neseni und F. Hinke[3]) befaßt. Sie bestimmen mittels Albuminometer nach A. Aufrecht[4]) durch Fällung mit Phosphorwolframsäure den Gehalt an Gesamt- und an serumlöslichen Eiweiß in der Milch; hierdurch läßt sich pathologische Einzelmilch herausfinden, die nach anderen Methoden noch als normal gilt.

Eine Schnellprobe zur Erkennung von Kunstrahm und zu seinem Nachweis in frischer Milch empfiehlt G. Sprumont[5]). Kunstrahm aus gehärtetem Waltran läßt sich mikroskopisch an den vom Naturrahm sich unterscheidenden Dimensionen der Fetteilchen erkennen. Außerdem gerinnt die künstliche Emulsion, was bei künstlicher Färbung gut zu erkennen ist. Fettlösungsmittel nehmen aus Kunstrahm viel mehr Fett auf als aus Naturrahm. Zum Nachweis in Milch eignet sich besonders die Kochprobe in folgender Ausführung: 15—20 *ccm* Milch kocht man ½ Minute im Reagensglas auf. Bei Anwesenheit von Kunstrahm zeigen sich nach Zerstörung des Schaumes mehr oder wenige große Mengen Fettaugen.

---

[1]) Biochemical Journ. **27**, 915 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, I, 1409 (1934). — [2]) Indian med. Gaz. **68**, 556 (1933); durch Chem. Zentrbl. **105**, 1, 3142 (1934). — [3]) Ztschrft. f. Fleisch- u. Milchhyg. **45**, 342 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1627 (1935). — [4]) Deutsch. med. Wochenschrft. **35**, 2018 (1909). — [5]) Journ. Pharm. Belgique **17**, 529 (1935); durch Chem. Zentrbl. **106**, II, 1801 (1935).

Mit der inneren Reibung von Milch und Milchprodukten haben sich W. Mohr und J. Moos[1]) befaßt. Sie sind der Meinung, daß die innere Reibung als Kennzahl für Fette herangezogen werden kann. Bei der Prüfung von Triacetin, Tributyrin, Tricaproin, Tricaprylin, Tricaprin, Trilaurin, Trimyristin, Tripalmitin und Tristearin wurde festgestellt, daß sich die innere Reibung bei 70° mit steigendem Mol.-Gewicht und wachsender C-Zahl um konstante Beträge ändert.

Die oberen Grenzwerte des spezifischen Gewichtes bei Vollmilch behandelt eine Arbeit von E. Hanke[2]). In der Regel ist die Dichte der Abendmilch höher als die der Morgenmilch. Bei Einzelgemelken schwankt sie zwischen 1,0270 und 1,0390. Bei Mischmilch von Hochenvieh können längere Zeit Werte von 1,0350 auftreten. Die oberen Grenzen der Dichten sind zweckmäßig nach Gegend, Rasse und Jahreszeit festzulegen. Differenzen in der Menge von Morgen- und Abendmilch lassen auf abnorme Verhältnisse schließen. Der Fettgehalt ist bald bei der Abendmilch, bald bei der Morgenmilch höher, größere Tagesdifferenzen lassen gleichfalls auf abnorme Verhältnisse schließen.

J. Lyons und M. O'Shea[3]) weisen auf den Einfluß der Lactationsstufe auf Fettbestimmungen nach der Gerbermethode hin. Mit zunehmender Lactation erhält man bei einmaligem Schleudern um 0,005—0,06% geringere Werte als nach Gottlieb-Röse[4]) oder bei dreimaligem Schleudern. Ursache ist die Zunahme an sehr kleinen Fettteilchen. Nach 49 Lactationswochen stieg der Gehalt an 0—2 μ großen Fettkügelchen von 0,21 auf 13,50%.

Zum Nachweis von Formaldehyd in der Milch bemerkt T. Mc Lachlan[5]), daß gewisse Verunreinigungen, die in der Kontaktschwefelsäure vorliegen, in der Bleikammerschwefelsäure dagegen fehlen, Schwierigkeiten bereiten. Der Verfasser empfiehlt deshalb, der reinen Kontaktschwefelsäure eine Spur Ferrisalz zuzusetzen und mit jeder Lieferung eine Kontrollprobe durchzuführen. Säure, die negative Farbreaktionen gibt, kann durch Zusatz einer Spur Kaliumpermanganat sensibilisiert werden. Die so erzeugte Empfindlichkeit ist jedoch zeitlich beschränkt.

Über den Verlauf der gesamten Aciditätsveränderung und des p_H-Wertes der in verschiedenen Metallgefäßen enthaltenen Milch berichtet E. Caserio[6]). Als Untersuchungsmaterial wurden verzinntes Kupfer, verzinntes Eisen, reines Aluminium (98,10% Al, 0,20% Cu, 0,70% Fe, 0,15% Mn, 0,8% Si) und ein unreines Aluminium (94,98% Al, 0,10% Cu, 0,60% Fe, 0,02% Mn, 4,30% Si) verwendet. Es wurde nun festgestellt, daß die Gesamtacidität bei Verwendung von Gefäßen aus reinem Aluminium und verzinntem Kupfer stets niedriger war als bei

[1]) Milchwirtschaftl. Forsch. **16**, 188 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, I. 3408 (1934). — [2]) Milchwirtschaftl. Forsch. **16**, 220 (1934); durch Chem. Zentrbl. **105**, I. 3672 (1934). — [3]) Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. **21**, 123 (1934); durch Chem. Zentrbl. **106**, II. 1627 (1935). — [4]) Vergl. diese Ztschrift. **32**, 256 (1893). — [5]) Analyst **60**, 752 (1935). — [6]) Ztschrft. f. Unters. d. Lebensm. **67**, 587 (1934).

Benutzung von Gefäßen aus anderen Metallen. Auch der p_H-Wert war bei Verwendung von Gefäßen aus reinem Aluminium und verzinntem Kupfer weniger verändert als bei der Milch, die in den anderen Metallen aufbewahrt war. Die Katalasezahl erreichte bei Verwendung von reinem Aluminium und verzinntem Eisen den gleichen Wert, bei Aufbewahrung in unreinem Aluminium etwas höhere, bei Benutzung von verzinntem Kupfer etwas niedrigere Werte, wenn man Milch in den Metallgefäßen bei 6^0, 15^0 und 20^0 48, bezw. 120 Stunden aufbewahrte. Die Reduktasezahl war bei Verwendung von verzinntem Kupfer etwas größer, bei Benutzung von reinem Aluminium etwas kleiner und bei den beiden anderen Metallen ein wenig niedriger. Die Keimzahl war bei verzinntem Eisen und unreinem Aluminium größer als in den beiden anderen Fällen. Die spontane Gerinnung der Milch ging bei den beiden Aluminiumarten schneller vor sich als bei Eisen und Kupfer, was Caserio auf die katalytische Wirkung des sich bei der Säuerung bildenden milchsauren Aluminiums, bezw. monomilchsauren Aluminiums zurückführt. Aus allen Befunden läßt sich der Schluß ziehen, daß sich reines Aluminium im Hinblick auf die Haltbarkeit der Milch ebensogut eignet wie verzinntes Kupfer und besser als verzinntes Eisen und unreines Aluminium.

R. Strohecker.

Namen- und Sachverzeichnis

zum 105. Band.

Namenverzeichnis.

Abderhalden, E. Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Lieferung 451, Abt. IV. Angewandte chemische und physikalische Methoden 301. — Vereinfachung der Methodik des Nachweises von Abwehrpreoteinasewirkungen 301.

Abrams, A. Wasserbeständigkeit von Papier 220.

Ahlquist, H. Bestimmung des Holzschliffs im Papier mit der Chlorzahl 215.

Akabori, Sh. siehe Waldschmidt-Leitz, E.

Åkerman, A. Bestimmung der Qualität des Weizens 382.

Alakrinskaja, Katharina A. siehe Kosmin, Natalie P.

Alexandrow, W. A. Bestimmung des Kohlenstoffs in Weicheisen mit Hilfe des Ströhleinschen Apparates 136.

Allard, J. siehe Dupont, G.

Alten, F., Wandrowski, B. und Hille, E. Bestimmung des Aluminiums mit Eriochromcyanin 130.

Alten, F., Weiland, H. und Hille, E. Colorimetrische Bestimmung von Eisen 448.

Alter, C. M. siehe Baxter, G. P.

American Society for Testing Materials. Standards Issued Triennially. Teil I. Metals. Teil II. Non-Metallic Materials 310.

Andant, A., Lambert, P. und Lecomte, J. Bestimmung der Zusammensetzung von Hexangemischen mit dem Ramanspektrum 161.

Anger, V. siehe Feigl, F.

Atanasiu, J. A. Über die potentiometrische Bestimmung von Cerosalzen mit Ferrocyanid 422.

Atkins, W. R. G. Bestimmung von Zink in Wasser 154.

Atomgewichtskommission der internationalen Union für Chemie. Neufestsetzungen verschiedener Atomgewichte 205.

Aub, J. C. Biochemisches Verhalten des Bleis im Körper 241, 252.

Aub, J. C., Fairhall, L. T., Minot, A. S. und Reznikoff, P. Bleivergiftung 242, 245, 252.

Aufrecht, A. Albuminometer 462.

Augusti, S. Mikronachweis weißer Mineralfarben 434.

Austin, G. T. Rührwerk für Laboratoriumszwecke 361.

Babitschewa, W. N., Redina, L. W., Belousskaja, F. M., Bykowa, S. W. und Ssidorow, W. A. Bestimmung der Verdorbenheit von Fleisch- und Fischpasten 379, 380.

Bachmutowa, M. K. Bestimmung des Gehaltes von Aluminiumlösungen 130.

Badian, L. Untersuchung anorganischer Präparate 434. — Siehe auch Feigl, F.

Baggesgaard-Rasmussen, H. Titration schwacher Säuren und Basen in Wasser-Alkohol-Gemischen 269. — Messung von Ionisationskonstanten für Indikatoren und von einigen schwachen Basen (Alkaloide) in Wasser-Äthanol-Gemischen 270, 271.

Baggesgaard-Rasmussen, H. und Reimers, F. Messung von Ionisationskonstanten für Indikatoren und von schwachen Basen (Alkaloide) 270, 271. — Untersuchung der Aciditätsexponenten von Alkaloiden, Indikatoren, einigen Sulfophthaleinen, Triphenylcarbinolderivaten und einigen Azofarbstoffen in Gemischen aus Wasser und Äthanol 276.

Baljuk, S. T. siehe Schukowskaja, S. S.

Ball, W. C. siehe Childs, A. E.

Bambach, K. und Rider, T. H. Dichlorfluorescein als Adsorptionsindikator bei der argentometrischen

Titration von Chlorid, Bromid und Jodid 55.
Bandermann, W. H. E. Beiträge zur quantitativen photographischen Photometrie 251, 256.
Barnett, R. S. Nachweis und Bestimmung von Alkalien in erdalkalischen Rückständen 59.
Barritt, J. Bestimmung von Schwefelsäure in Wolle 222.
Barth, E. Bleigehalt der menschlichen Knochen 245, 255.
Baudrexler, H. siehe Hönigschmid, O.
Bauer, H. Spektralanalyse schwer verdampfbarer Stoffe im Lichtbogen 178.
Bauer, O. siehe Täufel, K.
Bauer, O., Kröhnke, O. und Masing, G. Die Korrosion metallischer Werkstoffe. Band I. Die Korrosion des Eisens und seiner Legierungen 286.
Baxter, G. P. und Alter, C. M. Neufestsetzung des Atomgewichts von Indium 207.
Baxter, G. P. und Fritzell, L. D. Neufestsetzung des Atomgewichts von Arsen 207.
Baxter, G. P. und Hale, A. H. Atomgewicht von Kohlenstoff 211.
Baxter, G. P. und Mac Nevin, W. M. Neufestsetzung des Atomgewichts von Kalium 206.
Baxter, G. P. und Shaefer, W. E. Neufestsetzung des Atomgewichts von Arsen 206.
Baxter, G. P., Shaefer, W. E., Dorcas, M. J. und Scripture jun., E. W. Neufestsetzung des Atomgewichts von Arsen 206.
Baxter, G. P. und Thomas, J. S. Neufestsetzung des Atomgewichts von Caesium 208.
Bayliss, W. M. siehe Plimmer, R. H. A.
Becker, Fr. und Hunold, G. A. Farbreaktion zum Nachweis disubstituierter Urethane 304.
de Beer, E. J. Waschflasche 362.
Behrens, B. Bedeutung des Bleinachweises im Blut 241, 253. — Untersuchungen über Aufnahme, Ausscheidung und Verteilung kleinster Bleimengen 242, 254.
Bellucci, I. Mikrobestimmung von Bromiden und Jodiden in Gegenwart von Chloriden 52.
Bellucci, I. und Damiani, I. Bestimmung von Bromiden 52.
Bellucci, I. und Vigni, R. Bestimmung von Jod in Blut und Schilddrüsen 52.
Belousskaja, F. M. siehe Babitschewa, W. N.
Bengen, M. F. Nachweis der Milchpasteurisierung 461.
Bennett, W. R. Volumetrische Bestimmung von Uran in stark eisenhaltigen Erzen 374.
Berg, P. und Schmechel, S. Bestimmung von Arsen und Blei in Lebensmitteln 150.
Berg, R. und Roebling, W. Empfindlicher Nachweis von Metallen mit Thioanilid 242, 254.
Berliner, E. Zuverlässigkeit der Schrotkleberprüfung 144. — Backversuche zur Feststellung der natürlichen Qualitätseigenschaften von Weizen 383.
Besborodow, M. A. und Lade, T. A. Chemische Angreifbarkeit von Quarzgeräten 121.
Beukema-Goudsmit, M. Bestimmung des Phenols der Salicylsäure und der Kresole 61.
Bihlmaier, K. Bestimmung des Feingehaltes von Silberlegierungen durch Strichprobe 455.
Birckenbach, L. und Goubeau, J. Bestimmung der verschiedenen Xylole mit dem Ramanspektrum 161.
Birmingham jun., J. F. Herstellung größerer Mengen der flüssigen Natrium-Kalium-Legierung 39.
Bitskei, Béla siehe Bitskei, J.
Bitskei, J. und Bitskei, Béla. Eine neue Bürette mit automatischer Nullpunktseinstellung 406.
Bjerrum, N. Titrierungstheorie für ein beliebiges Medium 270.
Bjerrum, N. und Larsson, E. Untersuchungen über den Ionenverteilungskoeffizienten hochmolekularer fetter Säuren in Wasser und in Äthanol 278.
Blacet, Fr. E. und Mac Donald, G. D. Mikroanalyse von Wasserstoff, Kohlenoxyd, Chlorwasserstoff und Ammoniak 291.
Bleyer, B. siehe Diemair, W.
Bloomfield, J. J. und Isbell, H. S. Bleistaub und -Dämpfe in der Luft, in Straßen, Automobilreparatur-

werkstätten und industriellen Unternehmungen 241, 253.
Blumberg, H. und Mc Nair Scott, T. F. Spektrographische Bestimmung von Blei im Blut 244, 255. — Verteilung des Bleis zwischen Plasma und Zellen bei klinischer Bleivergiftung 244, 255.
Boddaert, R. J. siehe Fischer, A.
Bodenbender, H. G. Chemisch-technische Bezugsquellen mit Adreßbuch der chemischen Industrie des deutschen Reiches, Danzigs und Österreichs 311.
Böeseken, J., Brandma, W. F. und Schoutissen, H. A. J. Über die Konstanten der Diazotierungsgeschwindigkeit 35.
Böse, R. siehe Rose, H.
Bolliger, A. Volumetrische Bestimmung von Methylenblau und Pikrinsäure 45. — Bestimmung der Perchlorate 46.
Bolton, E. R. und Williams, K. A. Farbmessungen an Ölen und anderen Flüssigkeiten 142.
Bomskow, Chr. Colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure 257.
Bose, M. K. siehe Rây, P. R.
Bose, P. K. Nachweis von Polyoxyphenolen 60.
Bougault, J. und Leboucq, J. Bestimmung der von Amiden und Harnstoffen abgeleiteten Methylole mit Neßlers Reagens 307.
Bourguel, M. siehe Lespieau, R.
Bowden, S. T. Colorimetrische Bestimmung von Triarylcarbinolen 66.
Brandma, W. F. siehe Böeseken, J.
Bray, W. C. und Livingston, R. S. Oxydation von Bromiden zu Brom und Reduktion von Brom zu Bromiden durch Wasserstoffsuperoxyd 113.
Brecher, Cornelia siehe Vieböck, F.
Bredée, H. L. siehe Hermans, P. H.
Breitwieser, K. siehe Strohecker, R.
Briscoe, H. V. A. siehe Emeléus, H. J.
Briscoe, H. V. A., Robinson, P. L. und Stoddart, E. M. Gewichtsanalytische Bestimmung von Rhenium 369, 370.
Broche, H. und Nedelmann, H. Kennzeichen und Zusammensetzung von Brikettpech 320.
Brophy, D. siehe Harwood, R. U.
Brown, C. L. M. Nachweis von Methyl-, Isopropyl- und Amylalkohol in Äthylalkohol 64.
Brüggemann, J. siehe Fuchs, H. J.
Brukl, A. Elektrochemische Reduktion des Europiums 199.
Bryant, W. M. D. siehe Smith, D. M.
Buchan, J. L. siehe Francis, A. G.
Buehler, C. A. und Calfee, J. D. Identifizierung von Aminen als 2,4-Dinitrobenzoate 307.
Büttner, G. Kennzahlen für Edelbranntweine 71.
Bunte, K. und Wunsch, W. Dissoziation von Kupferoxyd bei der Verbrennungstemperatur der gesättigten Kohlenwasserstoffe 334.
Burgess, M. J. und Wheeler, R. V. Destillation der Kohle im Vakuum 336.
Buruiana, L. Bestimmung der Proteinstoffe der Milch 461.
Bykowa, S. W. siehe Babitschewa, W. N.; Lobanov, D. I.

Caldwell, J. R. Heißwassertrichter 362.
Caldwell, J. R. und Moyer, H. V. Bestimmung der Chloride 56.
Calfee, J. D. siehe Buehler, C. A.
van Calker, J. Neue spektralanalytische Untersuchungen 396.
Carman, P. C. Untersuchung über den Mechanismus der Filtration 118.
Carson, E. T. Wasserbeständigkeit von Papier 220.
Caserio, E. Verlauf der gesamten Aciditätsveränderung und des p_H-Wertes der in verschiedenen Metallgefäßen enthaltenen Milch 463.
Castiglioni, A. Verwendbarkeit tertiärer Amine zu Farbreaktionen mit Lignin 308.
Ceboolsky, N. G. siehe Weber, J.
Cecconi, R. und Ferrari, C. Aufsuchen und Bestimmen von Reiskörnern in Leinsamenkuchen 74.
Chaminade, R. siehe Potel, P.
Chappuis, J. Dichtebestimmungen 429.
Charmetant, C. Alkohol als Depolarisationsmittel bei der Elektrolyse von Chloridlösungen 123.
Childs, A. E. und Ball, W. C. Bestimmung von Cyanidspuren in Wasser 153.

Chlopin, V. und Pasvik-Chlopin, Frau. Bestimmung des Atomgewichts von Kalium 206.
Chlorator-Gesellschaft m. b. H. Bestimmung des Silbergehaltes von mit Silber oder Silberverbindungen entkeimten Flüssigkeiten (Wasser) 154.
Cholak, J. Bleibestimmung im Urin 244, 255. — Siehe auch Kehoe, R. A.
Ciocca, B. B. siehe Dansi, A.
Cissarz, A. Fehlerquelle bei spektralanalytischen Untersuchungen 15.
Clauder, O. siehe Szebellédy, L.
Clibbens, D. A. und Geake, A. Bestimmung der färberischen Ungleichmäßigkeiten in Fäden 312.
Clibbens, D. A. und Ridge, B. P. Beziehung zwischen Festigkeitsverlust und Flüssigkeitsgrad der Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak 234.
Mc Cluer, W. B. und Fenske, M. R. Messung der Viscositätscharakteristik von Ölen 319.
Codwise, P. W. Wasserbeständigkeit von Papier 220.
Cooksey, T. und Walton, S. G. Elektrolytische Bestimmung von Blei im Harn 246, 256.
Coordt, W. siehe Weltzien, W.
Cords, M. Bestimmung des Wassergehaltes von Benzin 290.
Cox, H. E. und Lewin, J. U. Prüfung von Pelzen mit Rücksicht auf Dermatitis 76.
Cruse, K. und Schubert, H. Zur Frage des quantitativen spektralanalytischen Nachweises von Blei in Blut 241.
Cuvelier, B. V. J. Aussalzen. Einfluß der Ammoniumsalze auf die Löslichkeit des Nicotins 325.
Czakó, E. siehe Ubbelohde, L.

Dadieu, A. und Kohlrausch, K. W. F. Ramanspektrum organischer Substanzen 161.
Damiani, I. siehe Bellucci, I.
Damianovich, H. Glasfadenaufhängung für Mikrowaagen 298.
Dansi, A., Mamoli, L. und Ciocca, B. B. Anwendung von Reineckesäure bei analytischen Versuchen mit organischen Basen 308.
Das Mitra, D. siehe Stewart, A. D.
Daubner, W. Bestimmung des Aluminiums als tertiäres Aluminiumarsenat 129.
Daure, P. siehe Dupont, G.
Davidson, J. und Le Clerc, J. A. Bestimmung des Säure-Basen-Gleichgewichtes in Lebensmitteln 149.
Dawihl, W. Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Emaille 38.
Deiß, E. und Leysaht, H. Zur Bestimmung von Tellur im Stahl 323.
Demesse, J. siehe Kling, A.
Denis, W. und Minot, A. S. Bestimmung kleinster Bleimengen im Urin, Fäces und Gewebe 242, 254.
Diemair, W., Bleyer, B. und Schneider, L. Nachweis und Bestimmung der Gluconsäure 69.
Djaditschewa, E. J. siehe Jolson, L. M.
Dokkum, T. Bestimmung der Kupferzahl von Textilfasern 233.
Dolgoplosk, A. B. Bestimmung von Butadien durch Kondensation mit Chinon 66.
Mac Donald, G. D. siehe Blacet, Fr. E.
Mc Donald, R. T. siehe Lewis, G. N.
Donau, J. Mikrowaage 298.
Dorcas, M. J. siehe Baxter, G. P.
Drew, H. D. K. Bestimmung von Platin und Tellur nebeneinander 43.
Drew, H. D. K. und Porter, Ch. R. Mikrobestimmung von Chlor, Brom und Jod in Tellurverbindungen 44.
Dreyer, E. A. und Schnoor, W. Friedr. Vieweg & Sohn in 150 Jahren deutscher Geistesgeschichte 1786—1936. 286.
Dreyspring, C. und Heinz, W. Saugapparatur zur restlosen Trennung des Bodenauszugs vom Bodenkörper 439.
Druce, J. C. F. Volumetrische Bestimmung von Kaliumperrhenat mit Silbernitrat 369.
Dudkina, T. siehe Lutenberg, Ch.
Dupont, G. Prüfung der Zusammensetzung von Terpen-Kohlenwasserstoffgemischen mit dem Ramanspektrum 161.
Dupont, G., Daure, P., Allard, J. und Lévy, J. Bestimmung von Terpen-Kohlenwasserstoffgemischen mit dem Ramanspektrum 161.

Duquenois, P. Nachweis von Mineralsäuren in Essig 148.
Dutoit, P. und Levier, A. Bestimmung von Chloriden 52.
Dutoit, P. und Zbinden, Chr. Spektralanalyse von Blut- und Organasche 244, 255.

Eble, K. und Pfeiffer, H. Untersuchung von Eiern 68.
Eckardt. Feststellung der Eigenschaften von Mischungen aus Weizenmehlpassagen unter dem Gesichtspunkt gleichen Aschengehaltes 147.
Edgcombe, L. J. siehe King, J. G.
Ehrlich, F. Pektinfermente (Pektinasen) 301.
Elford, W. J. und Ferry, J. D. Ultrafiltration von Proteinen durch abgestufte Kollodiummembranen 119.
Elson, L. A. siehe Morgan, W. T. J.
Emeléus, H. J., James, F. W., King, A., Pearson, T. G., Purcell, R. H. und Briscoe, H. V. A. Bestimmung des Isotopenverhältnisses im Wasserstoff durch genaue Dichtevergleiche an Wasserproben natürlichen und technischen Ursprungs 428.
Engelberg, H. siehe Rappaport, F.
Erdös, J. Heizbare Laboratoriumspresse zum Auspressen von Fetten aus Fettgeweben 440.
Erlenmeyer, E. Blei- und Eisenbilanz bei experimenteller chronischer Bleivergiftung 242, 253.
Estienne, V. Trennung der Reiskörner von Weizenkleie 74.
Eury, J. Volumetrische Bestimmung des Formaldehyds in Gegenwart von Sulfiten 62.
Evans, B. S. Quecksilberkathode bei Elektroanalysen 121. — Eisendraht zum Anbinden von Stopfen, Hähnen usw. an Spezialgeräten 364. — Heber 364. — Bestimmung kleiner Zinkmengen in Handelsnickel 451.

Faber, P. siehe Flaschenträger, B.
Fairhall, L. T. siehe Aub, J. C.
Fay, A. C. Beschleunigung der Methylenblaureduktion durch Formaldehyd beim Nachweis in Milch 461.
Fedorow, B. P. und Spryskow, A. A. Die maßanalytische Bestimmung der Xylidinisomeren mit Bromid-Bromatlösung 412.
Feigl, F., Anger, V. und Frehden, O. Tüpfelnachweis für Harze, Öle, Fette und Wachse 437.
Feigl, F. und Badian, L. Bestimmung von Sulfat in anorganischen Präparaten 434.
Feinberg, M. M. Automatischer Gasanalysator zur Bestimmung geringer Mengen von Beimischungen 120.
Felser, S. Bestimmung fester Fettsäuren durch die Bleiäthermethode 140.
Fenske, M. R. siehe Mc Cluer, W. B.
Ferrari, C. siehe Cecconi, R.
Ferry, J. D. siehe Elford, W. J.
Fischer, A. und Boddaert, R. J. Elektrolytische Abscheidung von Blei 242, 254.
Fischer, K. Bestimmung des Wassergehaltes von flüssigen und festen Körpern 287.
Fischer, R. Mikrosublimationsapparat 293.
Fischer, R. und Kofler, A. Polymorphismus von Veronal 295.
v. Fischer, W. siehe Sarver, L. A.
Fischinger, O. siehe Luszczak, A.
Flaschenträger, B. und Faber, P. Vorrichtung zum Mischen von Flüssigkeiten und festen Extraktionsgütern im Laboratorium 116.
Fleck, H. R. Nachweis und Bestimmung von Triäthanolamin 309.
Fleurent und Potel, P. Bedeutung des Reduktionsvermögens der Mehle 145.
Folpmers, F. Bestimmung von Phenolspuren in Oberflächenwasser 155.
Forsee jun., W. T., Thompson, P. J. und Pollard, C. B. Selbsttätige Pipette zum schnellen Abmessen von Flüssigkeiten unter Luftabschluß 437.
Foucry, M. Chinon als Reagens auf Amine 307.
Francis, A. G., Harvey, C. O. und Buchan, J. L. Bestimmung kleiner Mengen Blei im Urin und biologischen Materialien 242, 253.
Francis, A. W. und Hill, A. J. Titration von Aminen mit Bromid-Bromatlösung 413.
Frangopol, C. Beitrag zum Nachweis von Metall-Ionen auf mikro-

chemischem Wege mittels Pikrinsäure 242, 254.
Freeman, D. siehe Pierce, H. F.
Frehden, O. siehe Feigl, F.
Freiberger, F. siehe Tomíček, O.
Fresenius, R. Zur Erinnerung an W. Fresenius XI.
Fretwurst, F. und Hertz, A. Bestimmung von Blei in Stuhl und Urin 242, 253.
Fridli, R. und v. Raffay, B. Kreosotbestimmung in Braunkohlenteeröl mit Alkalilauge 319.
Friedenwald, J. S. siehe Pierce, H. F.
Friedrich, A. Mikro-Glasfederwaage 297.
Friedrich, A. und Rapaport, S. Bestimmung von Sulfat mit Natriumrhodizonat 347.
Friedrichs, J. und Friedrichs, W. Theoretische Grundlagen der Extraktion von Flüssigkeiten 115.
Friedrichs, W. siehe Friedrichs, J.
Fritz, W. C. siehe Harris, M.
Fritzell, L. D. siehe Baxter, G. P.
Frivold, O. E. Dichtebestimmungen 429.
Fröhlich, K. W. Angriff von Schwefelsäure auf Platin-, Gold- und Silberlegierungen und seine Bedeutung für die Dokimasie 455.
Fuchs, H. J. und Brüggemann, J. Trockenapparat zur Bestimmung der Feuchtigkeit hygroskopischer Substanzen 158.
Fürth, R. Einführung in die theoretische Physik 284.
Furter, M., L'Orange, J. und Gysel, H. Ermittlung der Komponenten eines Gemisches von Trinitrotoluol und Tetranitropenta-erythrit durch Mikro-C-Bestimmung nach Pregl 437.

Garelli, F. und Saladini, B. Bestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen 225.
Garelli, F. und Tettamanzi, A. Nachweis des Triäthanolamins und eine neue Reaktion der Kobaltsalze 309, 310.
Gaskin, J. G. N. Volumetrische Titration von Invertzucker mit Fehlingscher Lösung 69.
Gassner, G. Mikroskopische Untersuchung von Leinsamen 74.
Gattermann, L. Die Praxis des organischen Chemikers. 24. Auflage 299.
Geake, A. siehe Clibbens, D. A.
Geilmann, W. und Hurd, L. C. Maßanalytische Bestimmung der Rheniumoxyde 366. — Gewichtsanalytische Bestimmung des Rheniums 369.
Geilmann, W., Wrigge, F. W. und Weibke, F. Nachweis und Bestimmung kleiner Rheniummengen 364.
Gelin, E. siehe Kling, A.
Getzow, B. B. Quarztrichter zur Bestimmung von Graphit in Gußeisen 121.
Ghose, M. N. und Pal, H. K. Nachweis von hydrierten Fischölen 141.
Giblin, I. C. Bestimmung von Sulfat mit Natriumrhodizonat 347.
Gilchrist, R. Neufestsetzung des Atomgewichts von Osmium 209. — Trennung des Rutheniums von den anderen Platinmetallen 456.
Gilmore, B. H. Bestimmung von Calciumseifen auf Textilfasern 157.
Gmach, E. siehe Wasicky, R.
Gobert, L. Untersuchung von Reiskörnern 75.
Godbole, N. N. und Sadgopal. Bestimmung von Ölsäure und Linolsäure in indischen Fetten und Ölen 140.
Goecke, E. siehe Reerink, W.
Goerens, P. Einführung in die Metallographie 6. Aufl. 285.
Goldfinger, P. und Scheepers, L. Mikromethode zur Bestimmung des schweren Wassers 427.
Goldstein, E. siehe Heiduschka, A.
Goldstein, E. B. Bestimmung von Eiweißstoffen und stickstoffhaltigen Substanzen in Nahrungsmitteln 459.
Goubeau, J. Über die Verwendung des Raman-Effektes in der analytischen Chemie. Die Analyse von Kohlenwasserstoff-Gemischen unter Berücksichtigung technischer Produkte 161. — Siehe auch Birckenbach, L.
Graham, E. siehe Kehoe, R. A.
Grant, J. Messung der Wasserbeständigkeit von Papier 219.
Greenberg, L. A. siehe Haggard, H. W.
Greig, D. siehe Thiel, A.

Grignard, V. Traité de Chimie organique. Band II. Abt. 1 und 2. 299.
Grinling, G. N. Nachweis von Aprikosenkernöl in gemahlenen Mandeln 143.
Gromann, Fr. Spektralanalytischer Nachweis kleiner Mengen Quecksilber 403.
Gronover, A. Chemische und physikalische Bestimmung von Alkohol im Blut 79.
Gross, Ph. und Steiner, H. Bestimmung der Zusammensetzung von Gasgemischen durch Wärmeleitfähigkeit und Gehaltsbestimmung von Wasserstoff an schwerem Wasser 423.
Grosscup, Ch. G. Colorimetrische Bestimmung von Germanium 24.
v. Grosse, A. Aufnahme von Protactinium in die Atomgewichtstabelle 211.
Großfeld, J. Untersuchung von Persipan und Marzipan 74.
Gründer, W. Kennzeichnung der Mehle nach Backfähigkeit 144. — Einfluß der Griffigkeitsunterschiede auf die Trieb- und Klebercharakteristik von Mehlen und Grießen 146.
Gruenman, V. Colorimetrische Bestimmung der Stärke in Papier 215.
Gupta, J. siehe Rây, P. R.
Gurewitsch, J. J. siehe Kljatschko, J. A.
Gurewitsch, W. G. Gaswaschflasche zur maßanalytischen Bestimmung geringer Beimengungen in Gasen 120.
Gurewitsch, W. G. und Raschkowan, B. A. Bestimmung von Arsenwasserstoff und Phosphorwasserstoff in der Luft 156.
Gysel, H. siehe Furter, M.

Haas, A. Atomtheorie. 3. Auflage 282.
Hackl, O. Die Lösung des Mangan-Problems in der Silicatgesteins-Analyse 81, 82, 182.
Häffner, H. Nachweis und Beurteilung von Diacetyl in Fetten 142.
Hähnel, S. und Holmberg, Britta. Colorimetrische Bestimmung der Aldehyde 63.
Härtel, F. und Sölling, J. Bestimmung der Saccharose, des Milchzuckers und der Kakaobestandteile in Milchschokoladen 72. — Untersuchung von Erdnuß-Schokoladen 73.
Haggard, H. W. und Greenberg, L. A. Bestimmung des Äthylalkohols in Luft, Blut und Urin 65.
Hahn, O. Isotopenforschung 212.
Haitinger, M. siehe Hascheck, E.
Hale, A. H. siehe Baxter, G. P.
Hamer, P. Volumetrische Sulfatbestimmung in natürlichen Wässern 152.
Hanke, E. Grenzwerte des spezifischen Gewichtes bei Vollmilch 463.
Harand, J. Bestimmung der kritischen Temperatur von Mikrosubstanzmengen 425.
Mc Hargue, J. S., Young, D. W. und Roy, W. R. Mikromethode zur quantitativen Jodbestimmung 435.
Harnack, E. Bleiresorption in Beziehung zur Galle und akute Bleivergiftung 242, 253.
Harris, D. Verschließen von rauchende Salpetersäure enthaltenden Glasflaschen 363.
Harris, G. W. siehe Richards, Th. W.
Harris, M., Neville, H. A. und Fritz, W. C. Bestimmung der Einwirkung verschiedener chemischer Reagenzien auf Wolle und andere Proteine 226.
Hartnagel, J. siehe Mohler, H.
Hartner, F. Bestimmung kleiner Mengen Brom neben großen Mengen Chlor 48.
Harvey, C. O. siehe Francis, A. G.
Harwood, R. U. und Brophy, D. Mikrochemischer Nachweis von Blei 242, 253.
Hascheck, E. und Haitinger, M. Farbmessungen. Theoretische Grundlagen und Anwendungen 284.
Haslam, G. S. Bestimmung der Kontrastauslöschung und auffallenden Wirkung von weißen Pigmenten 313.
Hatcher, W. H. und Horwood, J. F. Jodometrische Bestimmung von Aceton 64.
Hecht, F. und Krafft-Ebing, H. Mikroanalyse von Uraniniten 431.
Heidhausen, G. Spektralanalytische Bestimmung von Vanadin in Stählen 6.
Heiduschka, A. und Goldstein, E. Untersuchung der Bandrowskischen Base 77.

Heinz, W. siehe Dreyspring, C.
Hemmeler, A. Bestimmung von Schwefelwasserstoff in Wasser 154.
Hermans, P. H. und Bredée, H. L. Filtrationsgesetze 118.
Hertz, A. siehe Fretwurst, F.
Herzog, A. Nachweis geringer Mengen von NH_3 und NH_4-Salzen in Geweben und Papieren 436.
Heun, H. siehe Wendt, A.
Heyne, W. Kühlvorrichtung für die Bestimmung von Verseifungszahlen 139.
Hill, A. J. siehe Francis, A. W.
Hill, C. A. Colorimetrische Bestimmung des Bleis 242, 254.
Hill, E. siehe Alten, F.
Hille, W. L. siehe Yoe, J. H.
Hinke, F. siehe Neseni, R.
Hinks, E. siehe Moir, D. D.
Hirsch, P. siehe Kionka, H.
Hoehne, K. siehe Meyer, Julius.
van Hoek, C. P. „Ölzahl" von Pigmenten 317.
Hönigschmid, O. Neufestsetzung des Atomgewichts von Tellur 207.
Hönigschmid, O. und Baudrexler, H. Neufestsetzung des Atomgewichts von Tellur 208.
Hönigschmid, O. und Kapfenberger, W. Neufestsetzung des Atomgewichts von Selen 207. — Darstellung und Untersuchung von Erbiumchlorid 209.
Hönigschmid, O. und Sachtleben, R. Neufestsetzung des Atomgewichts von Kalium 206. — Neufestsetzung des Atomgewichts von Radium 211.
Hönigschmid, O., Sachtleben, R. und Wintersberger, K. Neufestsetzung des Atomgewichts von Tellur 207.
Hönigschmid, O. und Schlee, R. Neufestsetzung des Atomgewichts von Tantal 210.
Hönigschmid, O. und Striebel, H. Neufestsetzung des Atomgewichts von Ytterbium 209.
Hönigschmid, O. und Wintersberger, K. Neufestsetzung des Atomgewichts von Niob 210.
Hofmann, E. siehe Luszczak, A.
Hohenberg, E. siehe Rappaport, F.
Holmberg, Britta siehe Hähnel, S.
Holmes, F. E. Gerät zur Extraktion von festen Stoffen mit einem aufwärts gerichteten Flüssigkeitsstrom 439.
Holthöfer, H. und Juckenack, A. Ergänzungsband (Stand Mitte Januar 1936) zum Kommentar über das Lebensmittelgesetz, 2. Auflage, Band I 378.
Hopkins, Cl. Y. Polarimetrische Bestimmung der Stärke 70.
Hordh, U. Fälschungen des Safrans 143. — Untersuchung von Handelslecithinen 148.
Horwood, J. F. siehe Hatcher, W. H.
Hughes, E. B. Bestimmung von Silber, Chromaten usw. in Gelatine oder Agar-Agar 38.
Hunold, G. A. siehe Becker, Fr.
Hurd, L. C. siehe Geilmann, W.

Isbell, H. S. siehe Bloomfield, J. J.
Ishibashi, M. und Kishi, H. Bestimmung von Blei als Blei-Salicylaldoxim 242, 254.
Itano, A. und Tsuji, Y. Quantitative Jodbestimmung 435.
Itkina, A. und Plechan. Physikochemische Bestimmung der Wollbeschädigung 229.

Jacobs, G. W. Druckreglung bei Vakuumdestillation durch ein magnetisch betätigtes Ventil 117.
Jacobs, W. Bestimmung von Bromiden 52.
Jacobsen, A. E. und Reynolds, C. E. Bestimmung der Deckkraft von Malfarben 313.
Jaffe, E. Nachweis von Triäthanolamin 452.
James, F. W. siehe Emeléus, H. J.
Jaulmes, P. Theoretische Grundlagen für die fraktionierte Destillation und Rektifikation im Laboratoriumsmaßstab 116.
Jellinek, K. Lehrbuch der physikalischen Chemie 5. Band. Bau der Atomhüllen und Atomkerne. 1. und 2. Auflage 283.
Johnson, C. R. Bestimmung des Atomgewichts von Kalium 206. — Atomgewicht von Natrium 211.
Jolson, L. M. und Djaditschewa, E. J. Schwefelbestimmung in sulfidhaltigen Kupfererzen und Pyriten 135.
Jones, H. R. Stoßgeschützte Aufhängevorrichtung für empfindliche Galvanometer 442.

Jordan, L. und Swindells, F. E. Bestimmung des Stickstoffs im Stahl 137.
Juckenack, A. siehe Holthöfer, H.
Juschkewitsch, S. Bestimmung der Jodzahlen in fetthaltigen Substanzen 140.

Kahler, H. L. siehe Sheen, R. T.
Kaiser, Nora siehe Schleicher, A.
Kalmykowa, N. W. siehe Vogelsohn, E. J.
Kapfenberger, W. Über die elektrochemische Reduktion des Europiums 199. — Siehe auch Hönigschmid, O.
Kappelmeier, C. P. A. Bestimmung der anorganischen Bestandteile in Sikkativen, Lacken und Farbbindemitteln 318.
Karaoglanov, Z. Fällung von Bariumsulfat in Gegenwart von Kaliumpermanganat 36.
Karaoglanov, Z. und Sagortschev, B. Fällung von Barium-, Blei- und Sulfat-Ionen als Barium- oder Bleisulfat 35. — Reaktion zwischen Bariumnitrat und Schwefelsäure 36.
Kasahara, M. und Kasahara, T. Nachweis von Blei im Liquor mit Dithizon 242, 254.
Kasahara, T. siehe Kasahara, M.
Katscher, E. und Woroschilowa, M. Analytische Trennungsmethode von Dimethylamin und Ammoniak 307.
Kauko, Y. Bestimmung der freien Kohlensäure in humushaltigen weichen Wässern 155.
Kehoe, R. A. Normale Aufnahme und Ausscheidung von Blei 241, 253.
Kehoe, R. A., Graham, E., Thamann, F. und Sanders, L. Bleiausscheidung bei normalen Menschen 242, 252.
Kehoe, R. A. und Thamann, F. Bleiausscheidung 241, 252.
Kehoe, R. A., Thamann, F. und Cholak, J. Die normale Absorption und Ausscheidung von Blei 241, 253. — Bleiabsorption und Ausscheidung im modernen amerikanischen Leben 241, 253. — Die Quellen der normalen Bleiaufnahme 241, 253. — Bleiaufnahme und Ausscheidung von Kindern 241, 253.
Kellermann, K. Anwendung der Spektralanalyse im Eisenhüttenlaboratorium 15.
Kellermann, K. und Schließmann, O. Quantitative Spektralanalyse von Spezialstählen 13.
Kertesz, Z. I. Bestimmung der Qualität von Maisganzkornkonserven 147.
King, A. siehe Emeléus, H. J.
King, J. G. und Edgcombe, L. J. Bestimmung von Gasen 333, 334. — Bestimmung des Kohlendioxyds bei der Analyse von Hydrogenisierungsgasen 335.
Kionka, H. und Hirsch, P. Bestimmung von Alkohol im Blut 79.
Kishi, H. siehe Ishibashi, M.
Kithil siehe Moore.
Klemm, R. und Wild, G. O. Spektralanalytische Untersuchung von Edelsteinen 15.
Kljatschko, J. A. und Gurewitsch, J. J. Bestimmung des Oxydgehaltes in Aluminiumlegierungen 130.
Kling, A. Rolle der in dem Mehl enthaltenen Fette 381.
Kling, A., Gelin, E. und Demesse, J. Ersatz der Trockensubstanzbestimmung in natürlichen pflanzlichen Erzeugnissen durch die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehaltes 149.
Kling, M. Die Handelsfuttermittel. Ergänzungsband 311.
Klostermann, M. siehe Schmidt, P.
Knowles, H. B. Bestimmung von Aluminium in Gegenwart von Beryllium und Magnesium mit 8-Oxychinolin 128.
Kockel, H. Histochemische Metallnachweise 1.
Kögler, F. Bestimmung von Natrium als Natrium-Magnesium-Uranylacetat 57.
Köster, A. Bestimmung der künstlichen Asche im Mehl 146.
Kofler, Adelheid siehe Fischer, R.; Kofler, L.
Kofler, L. Vereinfachung am Mikroschmelzpunktsapparat 293.
Kofler, L. und Kofler, Adelheid. Über Modifikationen von p-Oxybenzoesäuremethylester 295.
Kofler, L., Kofler, Adelheid und Mayrhofer, A. Mikroskopische Methoden in der Mikrochemie 285.

Kohlrausch, K. W. F. siehe Dadieu, A.
Kohlrausch, K. W. F. und Pongratz, A. Ramanspektrum der isomeren Xylole 167.
Kolthoff, I. M. und Lingane, J. J. Analytische Anwendbarkeit der Bromsubstitution in Phenolen 61.
Kolthoff, I. M. und Rosenblum, C. Einfluß des Alterns auf bei Raumtemperatur gefälltes Bleisulfat 35. — Einfluß von adsorbiertem Wollviolett auf die Geschwindigkeit der Umkrystallisation des Bleisulfats 35.
Kolthoff, I. M. und Sandell, E. B. Textbook of Quantitative Inorganic Analysis 364.
Korenman, I. M. Mikrobestimmung von Mangan 53. — Mikrobestimmung von Eisen 54.
Korotkow. Apparat zur Bestimmung von Kohlenwasserstoffen 66.
Kosmin, Natalie P. und Alakrinskaja, Katharina A. Charakterisierung der Frische der Mehle 145. — Gashaltungsvermögen der Teige mit verschiedenem Klebergehalt 147.
Kovalevski, I. I. Physikochemische Bestimmung des Leimungsgrades von Papier 216.
Koyanagi, Sh. Elektrolytisches Niederschlagen von Metallen aus ihren Pyrophosphatlösungen 123.
Kōzu, T. Fällung von Aluminium mit saurem Ammoniumcarbonat 130.
Kraemer, E. O. siehe Wilkins, E. S.
Krafft-Ebing, H. siehe Hecht, F.
Krauter, G. Bestimmung von färberischen Ungleichmäßigkeiten von Fäden 312.
Krejci-Graf, K. Erdöl 312.
Kröcker, F. siehe Meixner, A.
Kröhnke, O. siehe Bauer, O.
Krogh, A. Kalibrierte ärztliche Spritze zum Abmessen von Flüssigkeitsvolumen 27. — Konstruktion einer Einspritzpipette 437.
Kühl, H. Einfluß freier Fettsäuren auf die Backfähigkeit der Mehle 145.
Kürschner, K. siehe Scharrer, K.
Kuhlberg, L. M. und Ssemenzow, J. A. Unterscheidung von Silbercyanid und Silberrhodanid 455.
Kuhlmann, A. G. Extraktionsapparat für die Bestimmung des Fettgehaltes in Futtermitteln 116.
Kuisel, H. F. Bestimmung von Kalium-Ion, EisenIII-Ion und Magnesium-Ion in der Wasseranalyse 153.
Kunitz, M. und Northrop, J. H. Die Isolierung von krystallisiertem Trypsinogen und dessen Umwandlung in krystallisiertes Trypsin 301.
Kwasnik, W. siehe Ruff, O.

Mc Lachlan, T. Nachweis von Formaldehyd in der Milch 463.
Lade, T. A. siehe Besborodow, M. A.
Lafrancaise, R. siehe Wolff, M. R.
Lalande jun., W. A. siehe Müller, J. H.
Lambert, P. siehe Andant, A.
Lampitt, L. H. siehe Sylvester, N. D.
Lange, C. Eiweißbestimmungen und Kolloidchemie 301.
Lanza, A. J. Die Verbreitung der Bleivergiftung 241, 253.
Larsson, E. Ionisationskonstante von Äthanol 271. — Siehe auch Bjerrum, N.
v. Laue, M. und v. Mises, R. Stereoskopbilder von Krystallgittern. 24 Tafeln 283.
Lautié, R. Atomgewicht von Molybdän 212.
Lawrence, G. A. Untersuchung von Fleisch- und Knochenmehlen 459.
Leahy, H. W. Nachweis der Milchpasteurisierung 461.
Leboucq, J. siehe Bougault, J.
Le Clerc, J. A. siehe Davidson, J.
Lecomte, J. siehe Andant, A.
Lei, H. H. siehe Sah, P. P. T.
Leithe, W. Refraktometrische Bestimmung von Fett in Käse 67. — Anwendungen des Refraktometers in der Fettanalyse 142.
Leithe, W. und Müller, Erika. Fettbestimmung in Sojaprodukten 141.
Lepper, W. Aschefreie Tabletten als Filterschicht bei qualitativen und quantitativen Arbeiten 119.
Lespieau, R., Bourguel, M. und Wakeman, R. L. Bestimmung von Äthylenverbindungen in Cyclopropanen mit dem Ramanspektrum 161.
Levier, A. siehe Dutoit, P.
Lévy, J. siehe Dupont, G.

Levy, M. Acidität des Formaldehyds und Endpunkt der Formoltitration 62.
Lewin, A. B. Über die Bicarbonat-Methode der qualitativen chemischen Analyse der Kationen 328.
Lewin, J. U., siehe Cox, H. E.
Lewis, G. N. und Mc Donald, R. T. Trennung der Isotopenmodifikation von Wasser durch fraktionierte Destillation 427.
Leysaht, H. siehe Deiß, E.
Liebhafsky, H. A. Zur colorimetrischen Bestimmung des Titans in Gegenwart von Bromverbindungen 113.
Linderstrøm-Lang, K. Titrierungstheorie 270.
Lindner, K. Bestimmung von echten hochmolekularen Sulfonsäuren in Textil- und Gerbereihilfsmitteln 239.
Lindsey, A. J. Mikroelektrolytische Bestimmung von Wismut und Blei und ihre Trennung voneinander 128.
Lindsey, A. J. und Sand, H. J. S. Überwachung von Badspannungen bei mikroelektrolytischen Trennungen 126.
Lingane, J. J. siehe Kolthoff, I. M.
Litzner, St. siehe Weyrauch, F.
Livingston, R. S. siehe Bray, W. C.
Lobanov, D. I. und Bykowa, S. W. Ablauf der Extraktion löslicher Stoffe beim Kochen des Fleisches 68.
Lode, G. Abdestillieren bestimmter Gewichtsteile einer Substanz im Vakuum 116.
Löwe, F. Vergessene Methode der quantitativen Spektralanalyse 243, 255. — Quantitative Spektralanalyse von Zinn-Bleilegierungen 245, 255.
Lohse, H. W. Zusammensetzung des Kaliumkobaltinitrits 59.
Longinescu, G. G. und Prundeanu, E. I. Bestimmung von Brom in Gegenwart von Chlorid 56.
L'Orange, J. siehe Furter, M.
Lorenz, W. siehe Lottermoser, A.
Lottermoser, A. und Lorenz, W. Titration von Chloriden der Alkalien und Erdalkalien mit Natriumchromat als Indikator unter Zusatz von Calciumcarbonat 454.
Lowell, J. H. Über den Evap-O-Rotor, ein Gerät für die Bestimmung der Verdampfungsgeschwindigkeit von Lacklösungsmitteln 442.
Lucas, C. C. siehe Roß, J. R.
Luszczak, A. Beiträge zur spektrographischen Untersuchung gewerbehygienisch wichtiger Stoffe (Benzol, Toluol, Xylol) 300.
Luszczak, A., Mayer, F. X., Hofmann, E. und Fischinger, O. Gasgeräte und Veränderung der Raumluft 300.
Lutenberg, Ch. und Dudkina, T. Bestimmung der festen ungesättigten Fettsäuren bei Gegenwart gesättigter Fettsäuren 141.
Lutenberg, Ch. und Mirer, E. Bestimmung der Rohfaser in Ölsaaten 142.
Lutz, A. Bestimmung der Stärke in Papier 215.
Lykow, A. Kritischer Feuchtigkeitsgehalt eines Materials in Verbindung mit Untersuchungen der Beziehungen zwischen Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten und Feuchtigkeitsgehalt des Stoffes 290.
Lynch, G. R., Slatter, R. H. und Osler, T. G. Die Bestimmung von Bleispuren in biologischen Stoffen 241, 253.
Lyons, E. Nachweis von primären und sekundären Aminen mit p-Nitrobenzylhalogeniden 305.
Lyons, J. und O'Shea, M. Einfluß der Lactationsstufe auf Fettbestimmungen nach der Gerbermethode 463.
Lyons, E. und Reid, E. E. Nachweis von Aminen 305.

Ma, T.-Sh. siehe Sah, P. P. T.
Macarovici, C. Gh. siehe Spacu, G.
Macy, H. Methylenblauprobe bei Süßrahm 461.
Mamoli, L. siehe Dansi, A.
Manley, J. J. Ursprung der Häutchen auf aufbewahrten Präzisionsgewichten und Einfluß dieser Häutchen auf die betreffenden Massen 297.
Markowa, G. A. siehe Rosanow, S. N.
Marsh, M. C. Bestimmung des Wärmeschutzes von Kleiderstoffen 231.
Marx, Hildegard siehe Meyer, Julius.
Masing, G. siehe Bauer, O.

Mathews, A. P. Untersuchung über die oxydierende Wirkung der Wijslösung 228.
Mattikow, M. Eindampfen von Extraktionslösungen und anderen Flüssigkeiten, die zum Stoßen neigen 116.
Mattocks, E. O. Über ein neues, für Temperaturen von 1250—2750° brauchbares Pyrometer 442.
Mayer, F. X. siehe Luszczak, A.
Mayrhofer, A. siehe Kofler, L.
Mease, R. T. Bestimmung von Schwefel und Sulfaten in Wolle 223.
Meidert. Soligen-Trockenstoffe 317.
Meißner, W. W. Chemischer Grundatlas 284.
Meixner, A. und Kröcker, F. Mikroanalytische Methoden 40.
Messerschmidt, W. und Tartler, G. Elektrolyse von Bleilösungen mit Hilfe von radioaktiven Indikatoren 125.
Meyer, Julius und Hoehne, K. Mikrobestimmung von Metallen in Komplexsalzen 40.
Meyer, Julius und Marx, Hildegard. Über Kobaltikomplexsalze mit sauren Estern 40.
Michaelis, L. und Mizutani, M. Messung des Aciditätsexponenten von organischen Säuren und Aminen, sowie von einzelnen „einfarbigen" Indikatoren 276.
Middleton, A. W. Wirkung von Salzen auf die Bestimmung von Bleispuren nach der Chromatmethode 242, 253.
Milowidowa, M. K. siehe Schirokow, N. W.
de Mingo, M. siehe Thaler, H.
Minot, A. S. Bleibestimmung durch elektrolytische Abscheidung als Bleidioxyd 242, 254. — Siehe auch Aub, J. C.; Denis, W.
Mirer, E. siehe Lutenberg, Ch.
v. Mises, R. siehe v. Laue, M.
Mitchell, C. A. Anwendung infraroter Strahlen bei der Prüfung von Tinten und Farben 315.
Mittasch, A. Über katalytische Verursachung im biologischen Geschehen 300.
Mizutani, M. siehe Michaelis, L.
Mobley, R. L. Ganzmetallwasserstrahlpumpe 440.
Mönch, E. Bestimmung des Wärmeschutzes von Kleiderstoffen 231.
Mohler, H. und Hartnagel, J. Vorrichtung zum Auffangen von Gas, z. B. aus bombierten Konservenbüchsen 441.
Mohr, W. und Moos, J. Innere Reibung von Milch und Milchprodukten 463.
Moir, D. D. und Hinks, E. Bestimmung der Gesamtalkaloide in Kakao und Kakaowaren 72.
Moles, E. und Salazar, M. T. Bestimmung des Atomgewichts von Kohlenstoff 211.
Moore und Kithil. Bestimmung von Uran 375.
Moos, J. siehe Mohr, W.
Morgan, W. T. J. und Elson, L. A. Colorimetrische Bestimmung von N-Acetylglucosamin und N-Acetylchondrosamin 303.
Moritz, H. Bestimmung spurenweise beigemengter Elemente in Erz- und Gesteinsmineralien durch Emissionsspektralanalyse 4.
Morth, Hermine siehe Pavelka, F.
Moyer, H. V. siehe Caldwell, J. R.
Müller, Erika siehe Leithe, W.
Müller, Herbert siehe Necke, A.; Weyrauch, F.
Müller, J. H. und Lalande jun., W. A. Gewichtsanalytische Bestimmung von Rhenium 371.
Müller, K. und Pringsheim, P. Bestimmung von Quecksilber in Zimmerluft auf optischem Weg 405.
Mukhopadhyay, B. K. und Tampy, K. K. Bestimmung von Holzschliff, ungebleichtem Holzbrei und gebleichten Holzbreifasern in Papier und Breizeug 212.
Mussakin, A. P. Colorimetrische Bestimmungen von Aluminium mit Hilfe von Alizarin S 351, 360.

Nagel, W. siehe Noll, A.
Nagl, F. siehe Schally, E.
Mc Nair Scott, T. F. siehe Blumberg, H.
Nasarenko, W. siehe Opotzki, W.
Necke, A. siehe Schmidt, P.
Necke, A. und Müller, Herbert. Erfassung geringer Bleimengen 125.
Nedelmann, H. siehe Broche, H.
Neljubina, A. Bestimmung von sekundären Aminen in Gemischen mit primären und tertiären Aminen 305. — Analyse von Amingemischen 305.

Neseni, R. und Hinke, F. Klinisch-chemischer Nachweis von Verschiebungen im Stickstoffverhältnis in der Kuhmilch 462.
Neville, H. A. siehe Harris, M.
Mac Nevin, W. M. siehe Baxter, G. P.
Nikitin, D. Bestimmung der gesättigten Bestandteile der Fette und Öle 140.
Nikolski, B. P. Adsorptionsvorgang an der Oberfläche des ausgefällten Aluminiumhydroxyds 99.
Nikolski, B. P. und Paramonova, V. I. Einfluß des p_H-Wertes auf den SO_4''-Gehalt des aus Aluminiumsulfatlösungen erhaltenen $Al(OH)_3$-Niederschlags 98.
Noddack, Ida und Noddack, W. Farbenreaktion von Rhenium mit Rhodaniden 365. — Gewichtsanalytische Bestimmung von Rhenium 369
Noddack, W. siehe Noddack, Ida.
Noll A. und Nagel, W. Bestimmung der Pergamentierschwelle von Zellstoffen und Prüfung handelsüblicher Papiere auf Fettdichtigkeit 218.
Northrop, J. H. siehe Kunitz, M.
Nuñez, F. G. Atomgewicht von Chrom 212.

Oesper, R. E. siehe Straka, L. E.
Offord, H. R. Nachweis von Chlorat neben Chloriden 56.
Oliver. Bleivergiftung 245, 255.
Opotzki, W., Nasarenko, W. und Tjulpina, A. Bestimmung des Kohlenstoffs in kohligen Kiesen, insbesondere in Schwefelkiesen 136.
Oppenheimer, C. Die Fermente und ihre Wirkungen 301.
Orlow, I. E. Bestimmung von Brom in einer Sole 57.
O'Shea, M. siehe Lyons, J.
Osler, T. G. siehe Lynch, G. R.
Ostroshinskaja, G. I. Bestimmung der o- und p-Isomeren in m-Phenylendiamin und m-Dinitrobenzol 67.
Ott, E. Dissoziation von Kupferoxyd bei der Verbrennungstemperatur der gesättigten Kohlenwasserstoffe 334.

Pätsch, R. siehe Scholder, R.
Pal, H. K. siehe Ghose, M. N.
Paramonova, V. I. siehe Nikolski, B. P.
Pasvik-Chlopin, Frau siehe Chlopin, V.
Pauly, H. Bestimmung der Wollbeschädigung 229.
Pavelka, F. und Morth, Hermine. Bestimmung von Silicium in Rein-Aluminium 433.
Pearson, T. G. siehe Emeléus, H. J.
Pelshenke, P. Bestimmung der Kleberqualität nach der Schrotgärmethode 143.
Pepers, J. Ph. siehe Smit, R.
Peterman, F. I. siehe Underhill, F. P.
Pfeiffer, H. siehe Eble, K.
Pflugbeil, W. Zirkulations-Rührvorrichtung 361. — Autoklav mit Schüttelvorrichtung 440.
Pfrieme, F. Normaler und pathologischer Bleigehalt der Zähne von Menschen 245, 255.
Phillips, H. Einwirkung von Jod auf Wolle 227.
Pierce, H. F., Friedenwald, J. S. und Freeman, D. Gasanalytische Untersuchungen 291.
Pilwat, H. Bestimmung von Sauerstoff in Bachwasser und Seewasser 154.
Pinkus, A. Verwendung von Glashähnen beim Arbeiten mit fettangreifenden Gasen 363.
Piper, C. S. Bestimmung von Kalium 59.
Piper, J. D. Heraustrennen von Ölmustern aus ölimprägniertem Papier 221.
Piratzky, W. und Rehberg, R. Beurteilung des Malzes 70.
Plahl, W. Nachweis extrahierter Spaltfrüchte (Kümmel) 143.
Plechan siehe Itkina, A.
Plimmer, R. H. A. Mikrobestimmung von kleinen Mengen Phosphor 47.
Plimmer, R. H. A. und Bayliss, W. M. Bestimmung von Phosphor 47.
Plotnikow, J. und Splait, L. Anwendung infraroter Strahlen 315, 316.
Pollák, L. siehe Strebinger. R.
Pollard, C. B. siehe Forsee jun., W. T.
Poluektof, N. S. Zur Bestimmung kleiner Mengen Germanium 23.

Pongratz, A. siehe Kohlrausch, K. W. F.
Ponikarowskich, M. W. siehe Vogelsohn, E. J.
Porter, Ch. R. siehe Drew, H. D. K.
Posdniakov, S. J. siehe Tschepelevetzki, M. L.
Posen, E. J. siehe Weber, J.
Potel, P. siehe Fleurent.
Potel, P. und Chaminade, R. Oxydations-Reduktionspotential der Mehle 144.
Pregl, F. Die quantitative organische Mikroanalyse. 4. Aufl. 299
Prélat, C. E. Bestimmung von Aceton in Gemischen von Aceton, Butanol und Äthanol 65.
Pringsheim, P. siehe Müller, K.
Proschutinsky, S. siehe Weinberg, G. J.
Prud'homme, M. Beziehung zwischen kritischer Temperatur, Siedepunkt, Schmelzpunkt 427.
Prundeanu, E. I. siehe Longinescu, G. G.
Puranen, U. H. und Tomula, E. S. Bestimmung der Rohfaser in Ölsaaten 142.
Purcell, R. H. siehe Emeléus, H. J.
Putschkow, P. W. Zur Frage der Analyse von Hydrogenisierungsgasen. (Gewichtsbestimmung der gesättigten Kohlenwasserstoffe.) 332.
Putschkowski, B. S. Untersuchung kolloidchemischer Eigenschaften von Fleisch 380.
Pyne, G. Th. Formoltitration von Milchprotein 462. — Siehe auch Ryan, I. J.

Quartaroli, A. Bestimmung von Magnesium 55.

Radeloff, H. Nachweis der Bleichung und Backfähigkeitsverbesserung der Mehle 381.
v. Raffay, B. siehe Fridli, R.
Randall, M. und Sarquis, M. N. Mikrobestimmung von Blei 242, 254.
Rapaport, S. siehe Friedrich, A.
Rappaport, F. und Engelberg, H. Mikrobestimmung von Jod durch ein Potenzierungsverfahren 49.
Rappaport, F. und Hohenberg, E. Mikrobestimmung von Jod 49.
Raschkowan, B. A. siehe Gurewitsch, W. G.
Rassow, H. Apparatur zur Bestimmung der kritischen Temperatur 425.
Rây, P. R. und Bose, M. K. Mikrobestimmung von Zink mit Chinaldinsäure 42, 43.
Rây, P. R. und Gupta, J. Mikrobestimmung und Trennung von Kupfer mit Chinaldinsäure 43.
Raymond, E. Trennung von Nickel und Kobalt 452.
Redina, L. W. siehe Babitschewa, W. N.
Reerink, W. und Goecke, E. Eignungsprüfungen von Brikettpech 320.
Reetz, Th. siehe Simon, A.
Rehberg, R. siehe Piratzky, W.
Reid, E. E. siehe Lyons, E.
Reid, J. D. siehe Scanlan, J. T.
Reidemeister. Berechnung des Aschengehaltes in der Trockensubstanz der Mehle 146.
Reiman, W. Bestimmung der Viscosität von Mehl-Wassersuspensionen 383.
Reimers, F. Untersuchungen über Poirrierblau in bezug auf Reinheit und Zusammensetzung 280. — Siehe auch Baggesgaard — Rasmussen, H.
Revillon, G. Unterscheidungsreaktionen zwischen Resorcin und Hexylresorcin 60.
Reynolds, C. E. siehe Jacobsen, A. E.
Reznikoff, P. siehe Aub, J. C.
Richards, Th. W. und Harris, G. W. Apparate für die Dichtebestimmungen nach der Schwebemethode 428.
Rider, T. H. siehe Bambach, K.
Ridge, B. P. siehe Clibbens, D. A.
Rieger, E. siehe Schulze, B.
Riehm, H. Bestimmung von Kalium 59. — Colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure 262.
Ripan-Tilici, Raluca. Eine neue potentiometrische Methode für die Bestimmung von Selenocyaniden 410.
Ritter, J. J. und Schmitz, G. H. Untersuchung der Bandrowski-Base 77.
Robinson, P. L. siehe Briscoe, H. V. A.

Robinson, P. L. und Smith, H. C. Vergleich des Atomgewichts von Silicium verschiedener Herkunft 429.
Roche, B. de la. Verwendbarkeit von Brillantgelb und von Poirierblau C_4B als Indikatoren für acidimetrische Titrationen 446.
Roebling, W. siehe Berg, R.
Rosanow, S. N. und Markowa, G. A. Colorimetrische Bestimmung von Aluminium 351, 352.
Rose, H. und Böse, R. Nachweis geringer Mengen chemischer Bestandteile in Mineralien 37.
Rosenblum, C. siehe Kolthoff, I. M.
Ross, E. M. siehe Sheen, R. T.
Roß, J. R. und Lucas, C. C. Bestimmungsmethode geringster Bleimengen in biologischem Material 242, 254.
Rossmann, E. Titrimetrische Jodzahlbestimmung durch Bromaddition 138.
Rostowzewa, Katharina. Über die Diazotierungsgeschwindigkeit 32.
Roth, H. Die quantitative organische Mikroanalyse. 4. Aufl. 299.
Rothenfußer, S. und Widenbauer, F. Zusammensetzung und Refraktometrie des Bleiserums der Milch 460.
Rottsahl, E. siehe Scheiber, J.
Roy, W. R. siehe Mc Hargue, J. S.
Rozier, F. Löslichkeit von Methylenblaupikrat in Chloroform 45.
Rshechin, B. siehe Saitschenko, P.
Rühle, H. siehe Wünsch, G.
Ruff, O. und Kwasnik, W. Maßanalytische Bestimmung von Rhenium 366.
Ruiz, A. S. und Torres, Isabel. Volumetrische und gravimetrische Bestimmung des Cholesterins 304.
Ryan, I. J. und Pyne, G. T. Milchkryoskopie 459.

Sabalitschka, Th. Amylase 301.
Sachtleben, R. siehe Hönigschmid, O.
Sadgopal siehe Godbole, N. N.
Sagorskich, A. Farbreaktion auf Salicylsäure und ihre Derivate 60.
Sagortschev, B. siehe Karaoglanov, Z.
Sah, P. P. T. und Lei, H. H. Identifizierung von Aldehyden und Ketonen mit p-Tolylsemicarbazid 63. — m-Nitrophenylisothiocyanat als Reagens für die Identifizierung von Aminen 306.
Sah, P. P. T. und Ma, T.-Sh. 3,5-Dinitrobenzazid als Reagens für die Identifizierung von primären und sekundären Aminen 306.
Saitschenko, P. und Rshechin, B. Feuchtigkeitsbestimmung in Samen, Saatmehl und Ölkuchen 289.
Sakoschtschikow, A. P. Bestimmung der Verunreinigungen der Linters 232.
Saladini, B. siehe Garelli, F.
Salazar, M. T. siehe Moles, E.
Salmoiraghi, E. Bestimmung des Wassergehaltes in Tomatenkonserven 147.
Salvioni, E. Mikro-Glasfederwaage 297.
Samuel, L. W. siehe Schofield, R. K.
Sand, H. J. S. Schnellelektrolytische Abscheidung und Trennung von Metallen 246, 256. — Siehe auch Lindsey, A. J.
Sandell, E. B. siehe Kolthoff, I. M.
Sanders, L. siehe Kehoe, R. A.
Sarquis, M. N. siehe Randall, M.
Sarver, L. A. und v. Fischer, W. Diphenylbenzidinsulfosäure als Oxydations - Reduktions - Indikator 444.
Sawtschenko, P. S. Colorimetrische Bestimmung von Aluminium 351, 352.
Sawyer, R. H. Herstellung undurchsichtiger Farbfilme durch zunehmendes Dichtpacken des Farbstoffs 314.
Scanlan, J. T. und Reid, J. D. Benzoyl-Auramin G, ein neuer Indikator für Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl 445.
Schally, E. D-Schlieren 429
Schally, E. und Nagl, F. D-Schlieren beim Mischen von Flüssigkeiten gleichen Brechungsvermögens 429.
Schanz, H. Öffnen festsitzender Glasstöpsel 363. — Verwendung des „Steckscheiders" für die Trennung zweier flüssiger Phasen 439.
Scharrer, K. und Kürschner, K. Bestimmung der Rohfaser in Ölsaaten 142.
Scheel, K. C. Die colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure in

Düngemitteln mit dem Pulfrich-Photometer 256.
Scheepers, L. siehe Goldfinger, P.
Scheer. Bestimmung des Wassers in Benzin.
Scheiber, J. und Rottsahl, E. Über die Wischfestigkeitszahl von Pigmenten 317.
Schemjakin, F. M. Farbreaktionen des Cers, Thoriums, Lanthans und einiger Elemente der Ammoniumsulfidgruppe mit Pyrogallol 456.
Schemjakin, M. M. Acidimetrische Bestimmung von Phenol in der Schmelze 61.
Schereschewsky, J. L. Analysenmethode für Sulfid-Sulfhydratlaugen 110.
Schierholtz, O. J. Druckregler für Vakuumdestillationen 118.
Schirokow, N. W. und Milowidowa, M. K. Bestimmung der Stärke in Wurst 380.
Schirokow, N. W. und Wolowinskaya, W. Titrimetrische Stickstoffbestimmung in Ammoniumsalzen und in Lebensmitteln 458.
Schlee, R. siehe Hönigschmid, O.
Schleicher, A. Mikroqualitativer Trennungsgang mittels Elektrolyse und Spektrographie 291. — Die analytisch nutzbare Leistung chemischer Reaktionen 385.
Schleicher, A. und Kaiser, Nora. Neues Stativ für Funkenstrecke und Abreißbogen 114. — Qualitative Mikroanalyse durch Elektrolyse und Spektrographie. Analyse eines Grubenwassers 393.
Schließmann, O. siehe Kellermann, K.
Schmechel, S. siehe Berg, P.
Schmidt, A. Unterscheidung von Spritessig und Essenzessig 148.
Schmidt, P., Necke, A. und Klostermann, M. Bestimmung kleinster Bleimengen 243, 255.
Schmidt, P. und Weyrauch, F. Die Diagnostik der Bleivergiftung im Lichte moderner Forschung 241, 242, 244, 245, 248, 252.
Schmidt, R. Veraschungskontrolle bei Mehlen 146.
Schmidt-Hebbel, H. Prüfung von Winter- und Sommer-Baumwollsamenöl 139.
Schmitz, A. Qualitative Analyse von Eiweißlösungen 303.
Schmitz, G. H. siehe Ritter, J. J.
Schneider, L. siehe Diemair, W.
Schnoor, W. siehe Dreyer, E. A.
Schofield, R. K. und Samuel, L. W. Titration von Protein mit Trichloressigsäure 302.
Scholder, R. und Pätsch, R. Löslichkeit von Bariumhydroxyd in Natronlauge 37.
Schollenberger, C. J. Füllvorrichtung und Bürette für reduzierend wirkende Normallösungen 438.
Schoorl, S. N. Bestimmung von Kupfer 233.
Schoutissen, H. A. J. siehe Böeseken, J.
Schröder, F. Spektrographische Untersuchungen an Gesteinen und Mineralien des Katzenbuckels im Odenwald 15.
Schtschetinina, L. A. siehe Terentjew, A. P.
Schubert, H. siehe Cruse, K.
Schukowskaja, S. S. und Baljuk, S. T. Bestimmung des Aluminiums durch Fällung mit o-Oxychinolin und Rücktitration des überschüssigen Fällungsmittels 131.
Schulerud, A. Bestimmung des Säuregrads von Mehl 381.
Schulze, B. und Rieger, E. Nachweis von Tierleim und Casein in Papier 217.
Scripture jun., E. W. siehe Baxter, G. P.
Secareanu, S. Mikropresse für die Herstellung von Pastillen 440.
Seelkopf, K. und Taeger, H. Bestimmung kleiner Bleimengen 242, 243, 254.
Seibert, H. Anschlußklemme für elektrische Heizstäbe 442.
Sen, K. Ch. Adsorptionsfähigkeit des frisch gefällten Aluminiumhydroxyds 99. — Feststellung der durch Ferrihydroxyd bewirkten Adsorption von Anionen aus der Lösung von Salzen unter Freiwerden von Hydroxyl-Ionen 107.
Shaefer, W. E. siehe Baxter, G. P.
Sheen, R. T., Kahler, H. L. und Ross, E. M. Nephelometrische Bestimmung von Sulfaten in Wasser 151.
Shehyn, H. Bestimmung des Siliciums in Aluminiumlegierungen 130.

Shnidman, L. Bestimmung des Wassergehaltes in Rohschwefel 289.
Siefert, F. Bestimmung der Mercerisierwirkung moderner Hilfsmittel 234.
Siemeister, W. Versuche über die quantitative Spektralanalyse, insbesondere den Nachweis von Vanadium im Stahl und die Untersuchung von Mineralien des Dreiser Weihers (Eifel) und des Finkenbergs bei Beuel/Rh. 1.
Siller. Berechnung des Stammwürzegehaltes von Bier 70.
Simon, A. und Reetz, Th. Über die Titration von Wasserstoffsuperoxyd neben Oxalsäure (Alkalioxalat) 321.
Slatter, R. H. siehe Lynch, G. R.
Smirnowa, E. W. siehe Sweschnikow, A. T.
Smit, R. und Peper, J. Ph. Beurteilung des Schädigungsgrades von Textilfasern 233.
Smith, D. M. und Bryant, W. M. D. Bestimmung des Wassers in organischen Flüssigkeiten 286.
Smith, F. L. siehe Wilkins, E. S.
Smith, H. C. siehe Robinson, P. L.
Sobel, A. E. siehe Wexler, I. B.
Sölling, J. siehe Härtel, F.
Sommer, E. Konduktometrische Bestimmung des Wassergehaltes in Aceton 289.
Spacu, G. und Macarovici, C. Gh. Über eine volumetrische Methode zur Bestimmung des Selenocyans 408.
Spence, R. Gaswaschgerät 362.
Spies, J. R. Wiedergewinnung von Jod und Silber aus Silberjodid 454.
Splait, L. Infrarotphotographie 316. — Siehe auch Plotnikow, J.
Sponer, H. Molekülspektren und ihre Anwendung auf chemische Probleme II. Text 283.
Sprumont, G. Schnellprobe zur Erkennung von Kunstrahm und Nachweis in frischer Milch 462.
Spryskow, A. A. siehe Fedorow, B. P.
Ssemenzow, J. A. siehe Kuhlberg, L. M.
Ssidorow, W. A. siehe Babitschewa, W. N.
Ssuprunowitsch, I. B. siehe Wassermann, J. S.
Stádnik, A. Bestimmung des Schwefeldioxyds im Hopfen 71.
Staedel, W. Gerät zur Prüfung der Luftfeuchtigkeitsdichte von Papieren, Geweben, Folien, Leder u. a. Werkstoffen 220. — Dampfdurchlässigkeitsapparat zur Prüfung von Packpapieren und Textilien 220.
Stare, S. Bestimmung des Invertzuckers 69.
Steiger, B. siehe Wölbling, H.
Steiger, R. E. Bestimmung der Schmelz- oder Zersetzungstemperatur organischer Stoffe 40.
Steiner, H. siehe Gross, Ph.
Stevens, R. E. siehe Wells, R. C.
Stewart, A. D. und Das Mitra, D. Colorimetrische Bestimmung der Milchproteine 462.
Stiepel, C. Bestimmung der Jodzahl in fetthaltigen Substanzen 140.
Stock, A. Quecksilber-Bestimmung in Zimmerluft 405.
Stock, E. siehe Tschirch, A.
Stoddart, E. M. siehe Briscoe, H. V. A.
Straka, L. E. und Oesper, R. E. Organische Verbindungen als Reduktionsindikatoren bei Titrationen in Bichromat enthaltenden Lösungen 445.
Strebinger, R., v. Zombory, L. und Pollák, L. Maßanalytische Sulfatbestimmung unter Anwendung von rhodizonsaurem Natrium 346.
Striebel, H. siehe Hönigschmid, O.
Strohecker, R., Vaubel, R. und Breitwieser, K. Stufenphotometrische Bestimmung der Kieselsäure in Getreidearten, Mehlen und Stärke 383.
Stubbs, J. R. Studium des Wärmeaustausches bei den Apparaten von J. Hortvet und von G. W. Monier-Williams zur Bestimmung des Gefrierpunktes der Milch 459. — Modifizierte Hortvet-Apparatur zur Bestimmung des wahren Gefrierpunktes der Milch 460.
Süßmann, Ph. O. Studien über die Resorption von Blei 242 253.
Sussmann, S. Gasentwickler für die Mikrochemie 298.
Sweschnikow, A. T. und Smirnowa, E. W. Bestimmung der Kohlensäure im Sand 159. — Be-

stimmung des Schwefels in Koks und Anthrazit 159.
Swindells, F. E. siehe Jordan L.
Sylvester, N. D. und Lampitt, L. H. Bestimmung von Kupfer in Lebensmitteln 149.
Szayna, A. Hydrogenisierung von Kohlenwasserstoffen im Autoklaven 341.
Szebellédy, L. und Clauder, O. Mikro-Maßanalyse mittels Gewichtsbürette 26.

Taeger, H. siehe Seelkopf, K.
Täufel, K., Thaler, H. und Bauer, O. Nachweis von Fuselölen und Ketonen 71.
Tammann, G. siehe Vogel, R.
Tampy, K. K. siehe Mukhopadhyay, B. K.
Tananaeff, N. A. Eine spezifische Reaktion auf Wismut durch Bildung von Wismutoxydul 419.
Tannahill, W. Bleibestimmung im Urin 242 245, 254.
Tartler, G. siehe Messerschmidt, W.
Tchakirian, A. Bildung einbasisch komplexer Säuren von Germanium IV-oxyd mit mehrwertigen Alkoholen 23.
Terentjew, A. P. und Schtschetinina, L. A. Bestimmung von Anilin in Gegenwart von Nitranilinen 309.
Termansen, J. B. Darstellung löslicher Stärke zwecks Verwendung als Indikator 447.
Tettamanzi, A. siehe Garelli, F.
Thaler, H. und de Mingo, M. Ermittlung der freien Säure in stark gefärbten Flüssigkeiten 148.
Thaler, H. siehe Täufel, K.
Thamann, F. siehe Kehoe, R. A.
Thiel, A. und Greig, D. Studien über den Alkoholfehler der Indikatoren 447.
Thomas, J. S. siehe Baxter, G. P.
Thompson, F. Bestimmung kleiner Mengen Formaldehyd in Mischungen 63.
Thompson, P. J. siehe Forsee jun., W. T.
Tian, A. Notions Fondamentales de Chimie Générale et de Physico-Chimie 284.
Timm. Spektrographischer Nachweis von Bleivergiftung 242, 244, 253.
Titowa, Julja Grigorjewna siehe Tolkatscheff, S. A.
Tjulpina, A. siehe Opotzki, W.
Toeldte, W. siehe Wolff, H.
Tolkatscheff, S. A. und Titowa, Julja Grigorjewna. Über die Bestimmung der Schwefelsäure in Lösungen von Aluminium-, Chrom- und Eisensulfaten 96.
Tomíček, O. und Freiberger, F. Titration von Kobalt mit Ferricyanid 453.
Tomula, E. S. siehe Puranen, U. H.
van Tongeren, W. Herstellung der Mischung für Silicataufschlüsse 60.
Torres, Isabel siehe Ruiz, A. S.
Tschepelevetzki, M. L. und Posdniakov, S. J. Bestimmung des Sulfats von technischen Produkten und Düngemitteln 347.
Tschernichow, J. A. und Uspenskaja, T. A. Bestimmung des Sulfid-Schwefels in Antimonerzen und Mineralien 134.
Tschirch, A. und Stock, E. Die Harze. 3. Auflage, II. Band, 2. Hälfte. I. Teil. Die Harze und die Harzbehälter 379.
Tschirkow, S. K. Bestimmung kleiner Mengen von Bromiden und Jodiden in Gegenwart von viel Chloriden 132.
Tsuji, Y. siehe Itano, A.

Ubbelohde, L. und Czakó, E. Vorrichtung zur Gasverbrennung über Kupferoxyd 338.
Ugnjatschew, N. J. Analyse technischer Legierungen 124.
Underhill, F. P. und Peterman, F. I. Colorimetrische Bestimmung von Aluminium 351, 352.
Urbach, C. Stufenphotometrische Eisenbestimmung im Trink- und Nutzwasser 432.
Uspenskaja, T. A. siehe Tschernichow, J. A.

Vaninò, L. Untersuchung von Leuchtfarben 78.
Vaubel, R. siehe Strohecker, R.
Vieböck, F. und Brecher, Cornelia. Mikrobestimmung von Jod 49.
Vigni, R. siehe Bellucci, I.
Villavecchia, G. V. Bestimmung von Reiskörnern 74. — Trattato di Chimica Analitica Applicata. Metodi e norme per l'esame chimico

ed il controllo dei principali prodotti industriali ed alimentari. I. Band 311.
Vogel, R. und Tammann, G. Über das System Eisen-Vanadin 3.
Vogelsohn, E. J., Kalmykowa, N. W. und Ponikarowskich, M. W. Bestimmung des Schwefels in Koks und Anthrazit durch Verbrennung im Sauerstoffstrom 159.
van Voorst, F. Th. Bestimmung von Nitrat in Fleischwaren 379.
Vukow, J. Säurekorrektur als Fehlerquelle bei der Gefrierpunktsbestimmung der Milch 460.

Wakeman, R. L. siehe Lespieau, R.
Waldschmidt-Leitz, E. und Akabori, Sh. Bestimmung von Oxyprolin 304.
Walsh, W. L. Apparat zur genauen Makro- und Mikro-Schmelzpunktsbestimmung 442.
Walters, H. E. Bestimmung von Mangan 196.
Walton, S. G. siehe Cooksey, T.
Wandrowsky, B. Organische Ausfällung und optische Bestimmung 53. — Siehe auch Alten, F.
Wasicky, R. und Gmach, E. Makro-, mikro- und histochemischer Nachweis von Cineol 65.
Wassermann, J. S. und Ssuprunowitsch, I. B. Anwendung von Dithizon bei der quantitativen Metallanalyse 243, 255.
Watson, K. M. und Wirth III, C. Gerät für die Durchführung von Hochvakuumdestillationen von Ölen 117.
Weber, H. C. Analyse dünner und dichter Nebel 435.
Weber, J., Posen, E. J. und Ceboolsky, N. G. Bestimmung der Lävulose 69.
Wehrli, S. Apparat für einpolige Mikroelektrolyse 126.
Weibke, F. siehe Geilmann, W.
Weidenfeld, L. Untersuchung anorganischer Präparate 434.
Weigelt, G. Fehlerquellen bei Mehlveraschungen 146.
Weiland, H. siehe Alten, F.
Weilenmann, M. Bestimmung der Feuchtigkeit in roher, abgekochter und beschwerter Seide 157.
Weiler, J. Bestimmung von Styrol in Äthylbenzol mit dem Ramanspektrum 161.
Weinberg, G. J. und Proschutinsky, S. Bestimmung des Stickstoffs im Stahl 136.
Weinstein, P. Nachweis der Erhitzung der Milch 460.
Weiß, W. Bestimmungstabelle zur Benutzung bei mikroskopischen Arbeiten. Teil I und II 379.
Wells, R. C. Bestimmung von Uran in kanadischem Uranit 378.
Wells, R. C. und Stevens, R. E. Bestimmung von Uran 374, 378.
Weltzien, W. und Coordt, W. Bestimmung von färberischen Ungleichmäßigkeiten in Kunstseiden 312. — Bestimmung der Farbaufnahme beim Anfärben von Garnen 312.
Wendt, A. und Heun, H. Eine neue Methode zur quantitativen Spektralanalyse 251, 256.
Wenker, H. Indikatoreigenschaften von Dinitroanilinazofarbstoffen 442.
Wenusch, A. Beitrag zur Kenntnis des Tabakrauches 149.
Werner, E. Bestimmung des Nickels in Nickelbädern 453.
Wexler, I. B. und Sobel, A. E. Spektrographische Bestimmung von Blei im Blutserum 244, 245, 255.
Weyrauch, F. siehe Schmidt, P.
Weyrauch, F. und Litzner, St. Bestimmung von Blei in Organen 241, 252.
Weyrauch, F. und Müller, H. Das sogenannte normale Blei im menschlichen Körper 241, 252.
Wheeler, R. V. siehe Burgess, M. J.
Whytlaw-Gray, R. siehe Woodhead, M.
Widenbauer, F. siehe Rothenfußer, S.
Wieland, H. Die Praxis des organischen Chemikers. 24. Aufl. 299.
Wild, G. O. siehe Klemm, R.
Wilkins, E. S., Willoughby, C. E., Kraemer, E. O. und Smith, F. L. Bestimmung kleinster Bleimengen in biologischen Stoffen 242, 254.
Wilkinson, J. A. F. Physikalische Methoden zur Anstrichprüfung 318.
Williams, K. A. siehe Bolton, E. R.
Willoughby, C. E. siehe Wilkins, E. S.
Willson, V. A. Bestimmung von Hypochlorit mit Natriumthiosulfat 56.

Winckelmann, J. Gelatineschicht-Tüpfelmethode 296.
Winkler, S. Tryptophan-Reaktion von Adamkiewicz-Hopkins 302.
Wintersberger, K. siehe Hönigschmid, O.
Wirth III, C. siehe Watson, K. M.
Wölbling, H. und Steiger, B. Mikrobestimmung von Palladium 41.
Wolff, H. Normalmethoden zur Echtheitsprüfung von Textilien 235. — Streichfähigkeit von Pigment-Leinölgemischen 317.
Wolff, H. und Zeidler, G. Streichfähigkeit von Pigment-Leinölgemischen 317.
Wolff, H., Zeidler, G. und Toeldte, W. „Ölzahl" von Pigmenten 317.
Wolff, M. R. und Lafrancaise, R. Bemerkungen zur volumetrischen Bestimmung von Aminostickstoff bei Anwesenheit von Aceton 302.
Wolowinskaya, W. siehe Schirokow, N. W.
Woodhead, M. und Whytlaw-Gray, R. Bestimmung des Atomgewichts von Kohlenstoff 211.
Woroschilowa, M. siehe Katscher, E.
Woroshzow jun., N. N. Bestimmung von Phenol in Phenolschmelzen 61.
Wrigge, F. W. siehe Geilmann, W.
Wünsch, G. und Rühle, H. Meßgeräte im Industriebetrieb 285.
Wunsch, W. siehe Bunte, K.

Yamamoto, T. Colorimetrische Bestimmung von Mangan 188.
Yoe, J. H. und Hill, W. L. Colorimetrische Bestimmung von Aluminium 351.
Yohe, G. R. Gerät zur Heißfiltration 119.
Young, D. W. siehe Mc Hargue, J. S.

Zbinden, Chr. siehe Dutoit, P.
Zeidler, G. siehe Wolff, H.
Ziener, T. Trockene Quecksilberreinigung 39. — Schutzmaßnahmen an Laboratoriumsapparaten gegen Gefährdung durch Quecksilber 441.
Zirkel, F. Über Urausscheidungen in rheinischen Basalten 13.
v. Zombory, L. siehe Strebinger, R.

Sachverzeichnis.

(Die Salze sind bei den betreffenden Metallen zu suchen.)

Abdestillieren bestimmter Gewichtsteile einer Substanz im Vakuum 116.
Abreißbogen, neues Stativ 114.
Aceton, Bestimmung in Gemischen mit Butanol und Äthanol 65; jodometrische 64; konduktometrische von Wasser 289.
N-Acetylchondrosamin, colorimetrische Bestimmung 303.
N-Acetylglucosamin, colorimetrische Bestimmung 303.
Acidimetrische Titrationen, Verwendung von Brillantgelb und von Poirierblau C_4B als Indikatoren 446.
Äthyläther, Bestimmung der kritischen Temperatur 427.
Äthylalkohol, Nachweis von Methylalkohol, Isopropylalkohol und Amylalkohol 64. — Bestimmung in Luft, Blut und Urin 65.
Äthylamin, Nachweis mit p-Nitrobenzylhalogenid 305.
Äthylanilin, Nachweis mit p-Nitrobenzylhalogenid 305.
Agar-Agar, Bestimmung von Silber und Chromaten 38.
Aldehyde, p-Tolylsemicarbazid als Reagens zur Identifizierung 63. — Colorimetrische Bestimmung 63.
Alkalien, Bestimmung, in erdalkalihaltigen Rückständen 59; nach L. Smith 60.
Alkaloide, Bestimmung in Kakao und Kakaowaren 72.
Alkohol, chemische und physikalische Bestimmung im Blut 79. — Apparatur 79, 80.
Alkoholfehler von Indikatoren 447.
Alkohol-Wasser-Gemische, Titration schwacher Säuren und Basen 269.
Altern von Bleisulfat 35.
Aluminium, Farbreaktion mit Eriochromcyanin 130. — Bestimmung, als tertiäres Aluminiumarsenat 129; mit Oxychinolin 131; bei Gegenwart von Beryllium und Magnesium mit 8-Oxychinolin 128; von Silicium 433; von Phosphor 434; in Aluminiumlösungen 130; colorimetrische mit Alizarin S 351; colorimetrische Mikrobestimmung 53; Mikrobestimmung in Uraniniten 432. — Trennung von Uran 375.
Aluminiumlegierungen, Bestimmung des Aluminiumoxyds 130; von Silicium 130.
Aluminiumlösungen, Bestimmung von Aluminium 130.
Aluminiumoxyd, Bestimmung in Aluminiumlegierungen 130.
Aluminiumsulfatlösungen, Bestimmung der Schwefelsäure 96.
Amine, Identifizierung, mit m-Nitrophenylisothiocyanat 306; mit 3,5-Dinitrobenzazid 306; mit 2,4-Dinitrobenzoesäure 307. — Nachweis mit Chinon 307; primäre und sekundäre, Nachweis mit p-Nitrobenzylhalogenid 305. — Sekundäre, Bestimmung in Gemischen mit primären und tertiären Aminen 305. — Analyse von Gemischen 305. — Tertiäre, Verwendung zum Nachweis von Lignin 308.
Amingemische, Analyse 305.
p-Aminobenzoesäureäthylester, Nachweis mit p-Nitrobenzylhalogenid 305.
p-Aminobenzoesäurepropylester, Nachweis mit p-Nitrobenzylhalogenid 305.
p-Aminodimethylanilin, Nachweis mit p-Nitrobenzylhalogenid 305.
Aminoessigsäureäthylester, Nachweis mit p-Nitrobenzylhalogenid 305.
Aminostickstoff, Bestimmung bei Anwesenheit von Aceton 302.
Ammoniak, Nachweis in Geweben und Papieren 436. — Mikrobestimmung 291, 292. — Titration mit einem automatischen Gasana-

lysator 121. — Trennung von Dimethylamin 307.
Ammoniakstickstoff, Bestimmung in Ammoniumsalzen 458.
Ammoniumsalze, Nachweis in Geweben und Papieren 436. — Bestimmung des Stickstoffs 457.
Amylalkohol, Nachweis in Äthylalkohol 64.
Analytische Chemie, Verwendung des Raman-Effektes 161.
Angreifbarkeit von Quarzgeräten 121.
Anilin, Nachweis mit p-Nitrobenzylhalogenid 305.
Anschlußklemme für elektrische Heizstäbe 442.
Anstrichprüfung 318.
Anthrazit, Bestimmung des Schwefels 159.
Antimonerze, Bestimmung des Sulfid-Schwefels 134.
Aprikosenkernöl, Nachweis in Mandeln 143.
Arsen, Bestimmung in Lebensmitteln (Schädlingsbekämpfungsmitteln) 150. — Neufestsetzung des Atomgewichts 206.
Arsenwasserstoff, Bestimmung in Luft 156.
Asche, Bestimmung in Mehl 146. — Berechnung des Gehaltes in der Trockensubstanz der Mehle 146.
Atomgewichte 205.
Auffangen von Gas aus bombierten Konservenbüchsen 441.
Aufhängevorrichtung für empfindliche Galvanometer 442.
Aussalzen 325.
Autoklav mit Bewegung des Inhalts durch Schütteln während der Reaktion 440.

Bachwasser, Bestimmung von Sauerstoff 154.
Backfähigkeit, von Weizen, Bestimmung 383. — Kennzeichnung der Mehle nach Backfähigkeit 144. — Einfluß freier Fettsäuren auf die Backfähigkeit von Mehl 145.
Backfähigkeitsverbesserung von Mehlen, Nachweis 381.
Baritweiß, Mikronachweis in weißen Mineralfarben 435.
Bariumhydroxyd, Löslichkeit in Natronlauge 37.
Barium-Ionen, Vorgänge beim Fällen als Bariumsulfat 35.
Bariumnitrat. Reaktion zwischen Bariumnitrat und Schwefelsäure 36.
Bariumsulfat, Fällung in Gegenwart von Kaliumpermanganat 36.
Basen, organische, Reaktion mit Reineckesäure 308. — Schwache, Titration in Wasser-Alkohol-Gemischen 269.
Basen-Säure-Gleichgewicht, Bestimmung in Lebensmitteln 149.
Baumwolle, Nachweis von Schwefelfarbstoffen 437. — Mercerisierwirkung moderner Hilfsmittel 234.
Baumwollsamenmehl, Gerät zur Extraktion 439.
Baumwollsamenöl, Prüfung 139.
Bauxit, spektralanalytische Untersuchung 399.
Beimischungen, automatischer Gasanalysator zur Bestimmung 120.
Benzidin, Nachweis mit p-Nitrobenzylhalogenid 305.
Benzin, Apparatur zur Bestimmung von Wasser 290.
Benzoyl-Auramin G, Indikator bei Stickstoffbestimmungen 445. — Herstellung 445.
Benzylamin, Nachweis mit p-Nitrobenzylhalogenid 305.
Bestandteile, chemische, Nachweis in Mineralien 37. — Anorganische, Bestimmung in Sikkativen, Lacken und Farbbindemitteln 318.
Bier, Bestimmung von Blei 150. — Untersuchung 70. — Berechnung des Stammwürzegehaltes 70.
Blanc fixe, Wischfestigkeitszahl 318.
Blei, spektralanalytischer Nachweis im Blut 241. — Bestimmung, in Lebensmitteln (Schädlingsbekämpfungsmitteln) 150; elektrolytische geringer Mengen in technischen Legierungen 124, 125; spektralanalytische in schwedischem Uran-Kolm 400; Mikrobestimmung in Uraniniten 431. — Trennung von Wismut 128. — Elektrolyse 125.
Bleichung von Mehlen, Nachweis 381.
Bleiserum der Milch, Zusammensetzung und Refraktometrie 460.
Blei-Ionen, Vorgänge beim Fällen als Bleisulfat 35.
Bleisulfat, Einfluß, von auf der Oberfläche adsorbiertem Wollviolett auf die Geschwindigkeit der Umkrystallisation 35; des Alterns auf

bei Raumtemperatur gefälltes Bleisulfat 35.
Bleiweiß, Mikronachweis in weißen Mineralfarben 434, 435. — Wischfestigkeitszahl 318.
Blindleistungen bei chemischen Reaktionen 387.
Blut, spektralanalytischer Nachweis von Blei 241. — Bestimmung von Äthylalkohol 65; chemische und physikalische von Alkohol 79. — Apparatur 79, 80.
Blutflecken auf Zeugstücken, Prüfung mit infraroten Strahlen 317.
Blutserum, chemische und physikalische Bestimmung von Alkohol 79, 80. — Apparatur 79, 80.
Bodenauszug, Saugapparatur zur Trennung vom Bodenkörper 439.
Bodenkörper. Saugapparatur zur Trennung des Bodenauszugs vom Bodenkörper 439.
Boden-Phosphorsäure, Saugapparatur zur Bestimmung 439.
Branntwein, Untersuchung 71.
Braunkohlenteeröl, Bestimmung von Kreosot 319.
Breizeug, Bestimmung von Holzschliff, ungebleichtem Holzbrei und gebleichten Holzbreifasern 212.
Brikettpech, Eignungsprüfungen 320.
Brillantgelb, Indikator für acidimetrische Titrationen 446.
Brom, Bestimmung, in Gegenwart von Chlorid 56; in einer Sole 57. — Mikrobestimmung, neben viel Chlor 48; in Tellurverbindungen 44.
Bromide, potentiometrische Bestimmung in Gegenwart von viel Chloriden 132; Mikrobestimmung in Gegenwart von Chloriden 52. — Argentometrische Titration 55.
Bürette für reduzierend wirkende Normallösungen 438. — Mit automatischer Nullpunktseinstellung 406.
Butadien, Bestimmung durch Kondensation mit Chinon 66.
Butan, Bestimmung der kritischen Temperatur 427.

Cadmiumsulfidphosphore, Nachweis in Leuchtfarben 78.
Caesium, Neufestsetzung des Atomgewichts 206, 208.
Calcium, colorimetrische Mikrobestimmung mit Pikrolonsäure 53. — Atomgewicht 212.
Calciumseifen, Bestimmung auf Textilfasern 157.
Calciumsulfidphosphore, Nachweis in Leuchtfarben 78.
Casein, Bestimmung in Papier 217.
Cer, Farbreaktionen 456.
Cerosalze, potentiometrische Bestimmung mit Ferrocyanid 422.
Chemie, analytische, Verwendung des Raman-Effektes 161.
Chinolin, Farbreagens auf Lignin 308.
Chinolinhydrochlorid, Farbreagens auf Lignin 309.
Chinolinsulfat, Farbreagens auf Lignin 309.
Chinon, Reagens auf Amine 307.
Chlor, Mikrobestimmung, neben Platin 44: neben Iridium 44: in Tellurverbindungen 44. — Titration mit einem automatischen Gasanalysator 121.
Chlorat, Nachweis neben Chlorid 56.
Chloride, argentometrische Titration 55.
Chloridlösungen, Elektrolyse 123.
Chlormethan, Bestimmung der kritischen Temperatur 427.
Chlorwasserstoff, Mikrobestimmung 291, 292.
Cholesterin, Bestimmung 304.
Chrom, Mikrobestimmung in Komplexsalzen 41. — Atomgewicht 212.
Chromate, Bestimmung in Gelatine oder Agar-Agar 38.
Chromsulfatlösungen, Bestimmung der Schwefelsäure 96.
Cineol, makro-, mikro- und histochemischer Nachweis 65.
Creme, Nachweis von Triäthanolamin 309.
Cyanid, Bestimmung von Spuren in Wasser 153.

Dampfdurchlässigkeitsapparat zur Prüfung von Packpapieren und Textilien 220.
Deckkraft von Malfarben, Bestimmung 313.
Destillation, fraktionierte, theoretische Grundlagen 116.
Diacetyl, Nachweis und Beurteilung in Fetten 142.
Diastatischer Zustand von Weizen, Bestimmung 383.
Diazotierungsgeschwindigkeit, Bestimmung der Werte der relativen Konstanten 32.

Dimethylamin, Trennung von Ammoniak 307.
Dinitroanilinazofarbstoffe, Indikatoreigenschaften 442.
3,5-Dinitrobenzazid, Reagens auf primäre und sekundäre Amine 306.
2,4-Dinitrobenzoesäure, Reagens auf Amine 307.
m-Dinitrobenzol, Bestimmung von o- und p-Dinitrobenzol 67.
o-Dinitrobenzol, Bestimmung in m-Dinitrobenzol 67.
p-Dinitrobenzol, Bestimmung in m-Dinitrobenzol 67.
Diphenylamin, Nachweis mit p-Nitrobenzylhalogenid 305.
Diphenylbenzidinsulfosäure, Verwendung als Oxydations-Reduktions-Indikator 444.
Druckregler für Vakuumdestillationen 118.
Druckreglung bei Vakuumdestillation 117.
Düngemittel, colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure 256, 265.

Edelbranntwein, Beurteilung und Kennzahlen 71.
Edelmetalle, Bestimmung 454.
Eier, Untersuchung 68.
Einspritzpipette zum Abmessen von Flüssigkeiten, die nicht mit Luft in Berührung kommen dürfen, 437.
Eisen, Bestimmung, in Silicatgesteinen 86, 90; im Wasser 153; colorimetrische 448; Mikrobestimmung 54; in Komplexsalzen 41; in Uraniniten 432; in chemisch reinem Zinksulfat 432; in Leitungswasser 432; in Trink- und Nutzwasser 432. — Elektrolytische Abscheidung 123. — Trennung von Uran 375.
Eisenoxydrot, Wischfestigkeitzahl 318.
Eisensulfatlösungen, Bestimmung der Schwefelsäure 96.
Eiweiß, Bestimmung, in Serum, Harn und Liquor 301; in Weizen 383.
Eiweißlösungen, Analyse 303.
Eiweißnephelometrie 301.
Eiweißstoffe, Bestimmung in Nahrungsmitteln 459.
Elektroanalyse unter Verwendung der Quecksilberkathode 121.
Emaille, Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit 38.
Emulsionen, Nachweis von Triäthanolamin 309.
Erbiumchlorid, Darstellung und Untersuchung 209.
Erbsenkonserven, Bestimmung der Qualität 147.
Erdalkalihaltige Rückstände, Bestimmung der Alkalien 59.
Erdalkalisulfidphosphore, Nachweis in Leuchtfarben 78.
Erden, seltene, Mikrobestimmung in Uraniniten 431.
Erdnußschokolade, Untersuchung 73.
Erze, eisenhaltige, Bestimmung von Uran 374.
Erzeugnisse, pflanzliche, Bestimmung des Kohlenstoffs als Ersatz der Trockensubstanzbestimmung 149.
Essenzessig, Unterscheidung von Spritessig 148.
Essig, Nachweis von Mineralsäuren 148.
Europium, elektrochemische Reduktion 199. — Apparatur 200, 201.
Evap-O-Rotor, Gerät für die Bestimmung der Verdampfungsgeschwindigkeit von Lacklösungsmitteln 442.
Extraktion von Flüssigkeiten, theoretische Grundlagen 115. — Gerät zur Extraktion fester Stoffe 439.
Extraktionsapparat zur Bestimmung des Fettes in Futtermitteln 116.
Extraktionsgüter, feste, Vorrichtung zum Mischen im Laboratorium 116.
Extraktionslösungen, Eindampfen 116.

Farbbindemittel, Bestimmung der anorganischen Bestandteile 318.
Farbe, Anwendung infraroter Strahlen 315. — Wischfestigkeitszahlen 317.
Fasern, pflanzliche und tierische, Unterscheidung 437.
Feinpräparate, anorganische, Mikrobestimmung von Sulfaten 434.
Fettanalyse, Anwendung des Refraktometers 142.
Fettdichtigkeit handelsüblicher Papiere, Prüfung 218.
Fette, Tüpfelnachweis 437. — Nachweis und Beurteilung von Diacetyl 142. — Bestimmung, der Jodzahl durch Bromaddition 138; der gesättigten Bestandteile 140; der Ölsäure und Linolsäure 140; in Sojaprodukten 141; refraktometrische in Käse 67. — Untersuchung der Rolle der in Mehlen enthaltenen Fetten 381. — Einfluß der Lactationsstufe auf die Bestimmung nach Gerber

463. — Extraktionsapparat zur Bestimmung in Futtermitteln 116. — Laboratoriumspresse zum Auspressen aus Fettgeweben 440.
Fettemulsionen, Nachweis von Triäthanolamin 310.
Fettgewebe, Laboratoriumspresse zum Auspressen von Fetten 440.
Fetthaltige Substanzen, Bestimmung der Jodzahl 140.
Fettsäuren, feste ungesättigte, Bestimmung bei Gegenwart gesättigter Fettsäuren 141.
Feuchtigkeit, Bestimmung, in roher, abgekochter und beschwerter Seide 157; in Samen, Saatmehl und Ölkuchen 289. — Beziehung zwischen Wärmeleitfähigkeitskoeffizient und Feuchtigkeit eines Stoffes 290.
Filterschicht aus aschefreien Tabletten bei qualitativen und quantitativen Arbeiten 119.
Filtration 118.
Filtrationsgesetze 118.
Fischöle, hydrierte, Nachweis 141.
Fischpaste, Bestimmung der Verdorbenheit 380.
Fleisch, Untersuchung kolloidchemischer Eigenschaften 380. — Ablauf der Extraktion löslicher Stoffe beim Kochen 68.
Fleischmehle, Untersuchung 459.
Fleischpaste, Bestimmung der Verdorbenheit 380.
Fleischwaren, Bestimmung von Nitrat 379. — Untersuchung 379.
Flüssigkeiten, stark gefärbte, Ermittlung der freien Säure 148. — Organische, Bestimmung von Wasser 286; mit Silber oder Silberverbindungen entkeimte, Bestimmung von Silber 154. — Auftreten von D-Schlieren beim Mischen von Flüssigkeiten gleichen Brechungsvermögens 429. — Eindampfen 116. — Vorrichtung zum Mischen im Laboratorium 116. Theoretische Grundlagen der Extraktion 115. — Farbmessungen 142. — Einspritzpipette zum Abmessen von Flüssigkeiten, die nicht mit Luft in Berührung kommen dürfen, 437. — Pipette zum Abmessen unter Luftabschluß 437.
Flüssigkeitsgemische verschiedenen spezifischen Gewichts, Zirkulations-Rührvorrichtung 361.
Folien, Gerät zur Prüfung der Luftfeuchtigkeitsdichte 220.
Formaldehyd, Nachweis, in Süßrahm 461; in Milch 463. — Bestimmung, in Gegenwart von Sulfiten 62; kleiner Mengen in Mischungen 63. — Acidität und Endpunkt der Formoltitration 62.
Füllvorrichtung für reduzierend wirkende Normallösungen 438.
Funkenstrecke, neues Stativ 114.
Fuselöl, Nachweis 71.
Futtermittel, Verwendung aschefreier Tabletten als Filterschicht zur Bestimmung von Sand 119. — Extraktionsapparat zur Bestimmung des Fettes 116.

Galvanometer, empfindliche, Aufhängevorrichtung 442.
Ganzmetallwasserstrahlpumpe 440.
Garn, Bestimmung der färberischen Ungleichmäßigkeiten 312.
Gasanalyse, Mikrobestimmung 291, 292.
Gasanalysator zur Bestimmung geringer Beimischungen 120.
Gase, Gaswaschflasche zur maßanalytischen Bestimmung geringer Beimengungen 120. — Vorrichtung zum Auffangen aus bombierten Konservenbüchsen 441. — Konstruktion von Glashähnen beim Arbeiten mit fettangreifenden Gasen 363.
Gasentwickler für die Mikrochemie 298.
Gasgemische, Bestimmung der Zusammensetzung 423. — Analyse 332.
Gashaltungsvermögen der Teige mit verschiedenem Klebergehalt 147.
Gaswaschflasche zur maßanalytischen Bestimmung geringer Beimengungen in Gasen 120.
Gaswaschgerät 362.
Gefrierpunkt von Milch, Bestimmung 460.
Gelatine, Bestimmung von Silber und Chromaten 38.
Gelatineschicht-Tüpfelmethode 296.
Geräte, Anbinden von Stopfen und Hähnen mit Eisendraht 364.
Gerbereihilfsmittel, Bestimmung von echten hochmolekularen Sulfonsäuren 239.
Germanium, Bestimmung kleiner Mengen 23.
Gestein, spektralanalytische Untersuchung 397.

Getränke, Bestimmung von Blei 150.
Getreidearten, Bestimmung der Kieselsäure 383.
Gewebe, Nachweis von Ammoniak und Ammoniumsalzen 436. — Gerät zur Prüfung der Luftfeuchtigkeitsdichte 220.
Gewichtsbürette in der Mikro-Maßanalyse 26.
Gewürze, Untersuchung 143.
Gips, Mikronachweis in Mineralfarben 435.
Glas, spektralanalytische Untersuchung 397.
Glasfederwaage 297.
Glasflaschen, rauchende Salpetersäure enthaltende, Verschließen 363.
Glashähne, Konstruktion für Arbeiten mit fettangreifenden Gasen 363. — Anbinden an Spezialgeräten mit Eisendraht 364.
Glasstöpsel, festsitzende, Öffnen 363.
Gluconsäure, Nachweis und Bestimmung 69.
Glyceringelatine, Verwendung bei Tüpfelmethoden 296.
Goldlegierungen, Untersuchung des Angriffs von Schwefelsäure 455.
Graphit, Quarztrichter zur Bestimmung in Gußeisen 121.
Grieß, Einfluß der Griffigkeitsunterschiede auf die Trieb- und Klebercharakteristik 146.
Griffigkeitsunterschiede, Einfluß auf die Trieb- und Klebercharakteristik von Mehlen und Grießen 146.
Grubenwasser, Analyse 393.
Gußeisen, Quarztrichter zur Bestimmung von Graphit 121.

Halbwolle, Nachweis tierischer Fasern 437.
Halogene, Nachweis und Bestimmung 55.
Handelsbenzole, Untersuchung mit dem Raman-Effekt 178.
Handelslecithine, Untersuchung 148.
Handelsnickel, Bestimmung von Zink 451.
Harn, Bestimmung von Einweiß 301.
Harze, Tüpfelnachweis 437.
Harzemulsionen, Nachweis von Triäthanolamin 310.
Heber, Betätigung durch Öffnen eines Hahnes 364.
Heißfiltration, Gerät 119.
Heißwassertrichter 362.
Heizstäbe, elektrische, Anschlußklemme 442.
Hexylresorcin, Unterscheidungsreaktion von Resorcin 60.
Holz, spektralanalytische Untersuchung 397.
Holzbrei, ungebleichter, Bestimmung in Papier und Breizeug 212, 214.
Holzbreifasern, gebleichte, Bestimmung in Papier und Breizeug 212.
Holzschliff, Bestimmung in Papier und Breizeug 212, 214.
Hopfen, Bestimmung von Schwefeldioxyd 71.
Hydrogenisierungsgase, Analyse 332.
Hypochlorit, Titration mit Thiosulfat 56.

Indikatoreigenschaften von Dinitroanilinazofarbstoffen 442.
Indikatoren, Alkoholfehler 447.
Indikatorenkunde 442.
Indium, Neufestsetzung des Atomgewichts 206, 207.
Infrarote Strahlen, Anwendung bei der Prüfung von Tinten und Farben 315.
Invertzucker, Bestimmung 69. — Beseitigung des Fehlers bei der volumetrischen Titration durch die Gegenwart von Kalk 69.
Iridium, Mikrobestimmung, neben Chlor 44; in anorganischen Komplexverbindungen 42.
Isopropylalkohol, Nachweis in Äthylalkohol 64.
Isotopenforschung 212.

Jod, Mikrobestimmung 435; in Tellurverbindungen 44; in Blut und Schilddrüsen 52; durch Potenzierung 49. — Apparatur 49, 50. — Wiedergewinnung aus Silberjodid 454.
Jodide, potentiometrische Bestimmung in Gegenwart von viel Chloriden 132; Mikrobestimmung in Gegenwart von Chloriden 52. — Argentometrische Titration 55.
Jodzahl, Bestimmung, von Wolle und anderen Proteinen als Maß zur Ermittlung der Einwirkung chemischer Reagenzien 226; in Fetten durch Bromaddition 138; in fetthaltigen Substanzen 140.

Käse, refraktometrische Bestimmung von Fett 67.
Kakao, Bestimmung der Gesamtalkaloide 72.
Kakaobestandteile, Bestimmung in Milchschokolade 72.
Kakaowaren, Bestimmung der Gesamtalkaloide 72.
Kalium, Bestimmung 59; in Wasser 153. — Neufestsetzung des Atomgewichts 206.
Kalium-Natrium-Legierung, flüssige, Herstellung größerer Mengen 39.
Kaliumperrhenat, volumetrische Bestimmung 369.
Katigenfarbstoffe, Mikrobestimmung 437.
Kationen, qualitative chemische Analyse mit der Bicarbonatmethode 328.
Ketone, Nachweis 71. — p-Tolylsemicarbazid als Reagens zur Identifizierung 63.
Kiese, kohlige, Bestimmung des Kohlenstoffs 136.
Kieselsäure, Bestimmung in Getreidearten, Mehlen und Stärke 383.
Kleber, Bestimmung der Qualität im Mehl 143.
Kleiderstoffe, Bestimmung des Wärmeschutzes 231.
Knochenmehle, Untersuchung 459.
Kobalt, Mikrobestimmung in Komplexsalzen 40. — Potentiometrische Titration mit Ferricyanid 453. — Trennung von Nickel 452.
Kobaltsalze, Nachweis mit Triäthanolamin 310.
Körper, flüssige und feste, Bestimmung von Wasser 287.
Kohle, bituminöse schieferartige (Schwedischer Kolm), spektralanalytische Bestimmung von Blei 400.
Kohlenoxyd, Mikrobestimmung 291, 292.
Kohlensäure, Bestimmung, im Sand 159; der freien in humushaltigen weichen Wässern 155. — Titration mit einem automatischen Gasanalysator 121.
Kohlenstoff, Bestimmung, des Atomgewichts 211; in kohligen Kiesen und Schwefelkiesen 136; in Weicheisen 136; in pflanzlichen Erzeugnissen als Ersatz der Trockensubstanzbestimmung 149.
Kohlenwasserstoffe, Bestimmung in Gasgemischen 332.
Kohlenwasserstoff-Gemische, Analyse unter Verwendung des Raman-Effektes 161.
Koks, Bestimmung des Schwefels 159.
Komplexsalze, mikrochemische Bestimmung von Metallen 40.
Komplexverbindungen, anorganische, Mikrobestimmung von Iridium 42.
Konservenbüchsen, bombierte, Vorrichtung zum Auffangen von Gas 441.
Kreide, Prüfung mit infraroten Strahlen 317. — Mikronachweis in weißen Mineralfarben 434.
Kreosot, Bestimmung in Braunkohlenteeröl 319.
Kresole, Bestimmung 61.
Kümmel, Nachweis 143.
Kuhmilch, klinisch-chemischer Nachweis von Verschiebungen im Stickstoffverhältnis 462.
Kunstrahm, Erkennung in frischer Milch 462.
Kunstseide, Bestimmung von färberischen Ungleichmäßigkeiten 312.
Kunstwerke, Mikronachweis von weißen Mineralfarben 434.
Kupfer, Bestimmung in Lebensmitteln 149; nephelometrische 53; nephelometrische in Wässern und löslichen Salzen 432; mikroelektrolytische in technischen Legierungen 124. — Mikrobestimmung, mit Chinaldinsäure 43; kleiner Mengen 44. — Trennung von Cadmium, Mangan, Nickel, Kobalt, Phosphorsäure, Arsensäure und arseniger Säure 43.
Kupfererze, sulfidhaltige, Bestimmung von Schwefel 135.

Laboratoriumsapparate, Schutzmaßnahmen gegen Gefährdung durch Quecksilber 441.
Laboratoriumsbehelfe 296.
Laboratoriumspresse zum Auspressen von Fetten aus Fettgeweben 440.
Lacke, Bestimmung der anorganischen Bestandteile 318.
Lacklösungsmittel, Gerät Evap-O-Rotor zur Bestimmung der Verdampfungsgeschwindigkeit 442.
Lävulose, Bestimmung 69.
Lanthan, Farbreaktionen 456.
Lebensmittel, Bestimmung, des Säure-Basen-Gleichgewichts 149; von Kupfer 149; von Arsen und Blei 150; des Stickstoffs 457.

Leder, Gerät zur Prüfung der Luftfeuchtigkeitsdichte 220.
Legierungen, technische, Elektroanalyse 124.
Leimungsgrad von Papier, Bestimmung 216.
Leinsamenkuchen, Aufsuchen und Bestimmung von Reiskörnern 74.
Leistung, analytisch nutzbare, bei chemischen Reaktionen 385.
Leitungswasser, Mikrobestimmung von Eisen 432.
Lepidin, Farbreagens auf Lignin 309.
Leuchtfarben, Untersuchung 78.
Lichtechtheit von Wollstoffen 235.
Lignin, Farbreaktion mit tertiären Aminen 308.
Limonaden, Bestimmung von Blei 150.
Linolsäure, Bestimmung in indischen Fetten und Ölen 140.
Linters, Anwendung von Kupferoxydammoniak zur Bestimmung der Verunreinigungen 232.
Liquor, Bestimmung von Eiweiß 301.
Lithopone, Mikronachweis in weißen Mineralfarben 435. — Deckkraft 315. — Wischfestigkeitszahl 318.
Lösungen, Bichromat enthaltende, Verhalten von Reduktions-Indikatoren bei Titrationen 445.
Luft, Bestimmung, von Äthylalkohol 65; von Arsenwasserstoff und Phosphorwasserstoff 156.
Luftfeuchtigkeitsdichte von Papier, Geweben, Folien, Leder u. a. Werkstoffen, Gerät zur Prüfung 220.

Magnesium, Mikronachweis 55. — Bestimmung in Wasser 153.
Maisganzkornkonserven, Bestimmung der Qualität 147.
Makroschmelzpunktsbestimmung, Apparat 442.
Malfarben, Bestimmung der Deckkraft 312.
Malz, Beurteilung 70.
Mandeln, gemahlene, Nachweis von Aprikosenkernen als Verfälschungsmittel 143.
Mangan, Mikrobestimmung 53; neben anderen Metallen 54. — Lösung des Mangan-Problems in der Silicatgesteins-Analyse 81, 182.
Mangansulfatlösungen, Mikrobestimmung von Mangan 54.
Manuskripte, mittelalterliche, Prüfung mit infraroten Strahlen 317.
Marzipan, Untersuchung 74.
Maßanalyse, Gewichtsbürette 26.
Maßgewicht von Weizen, Bestimmung 383.
Mehl, Nachweis der Bleichung und Backfähigkeitsverbesserung 381. — Bestimmung, des Säuregrads 381; der Kieselsäure 383; der Kleberqualität nach der Schrotgärmethode 143; der künstlichen Asche 146. — Untersuchung der Rolle der in Mehlen enthaltenen Fetten 381. — Kennzeichnung nach Backfähigkeit 144. — Oxydations- und Reduktionspotential 144. — Charakterisierung der Frische von Mehl 145. — Berechnung des Aschengehaltes in der Trockensubstanz 146. — — Einfluß, freier Fettsäuren auf die Backfähigkeit 145; der Griffigkeitsunterschiede auf die Trieb- und Klebercharakteristik 146.
Mehlveraschungen, Fehlerquelle 146.
Mehl-Wassersuspensionen, Bestimmung der Viscosität 383.
Mennige, Wischfestigkeitszahl 318.
Mercerisierwirkung moderner Hilfsmittel 234.
Metalle, mikrochemische Bestimmungen in Komplexsalzen 40. — Elektrolytische Abscheidung 123.
Metallwasserstrahlpumpe 440.
Methylalkohol, Nachweis in Äthylalkohol 64.
Methylenblau, volumetrische Mikrobestimmung 45.
Methylole, von Amiden und Harnstoffen abgeleitete, Bestimmung 307.
Mikroanalyse durch Elektrolyse und Spektrographie 291, 393.
Mikrochemie 40, 291, 423.
Mikroelektrolytische Trennungen 126.
Mikroglasfederwaage 297.
Mikro-Maßanalyse, Gewichtsbürette 26. — Apparatur 27.
Mikropresse zur Herstellung von Pastillen 440.
Mikroschmelzpunktsapparat, Vereinfachung 292.
Mikroschmelzpunktsbestimmung, Apparat 442.
Mikrosublimation 293.
Mikrotitrierapparat 27.
Mikrowaage 298.

Milch, Nachweis, der Erhitzung 460; der Milchpasteurisierung 461; von Kunstrahm 462; von Formaldehyd 463. — Bestimmung, des Gefrierpunkts 460; der Proteinstoffe 461. - Milchkryoskopie 459. — Zusammensetzung und Refraktometrie des Bleiserums 460. — Einfluß der Lactationsstufe auf Fettbestimmungen nach Gerber 463. — Aciditätsveränderung und p_H-Wert der in Metallgefäßen enthaltenen Milch 463. — Studium des Wärmeaustausches bei den Apparaten von J. Horvet und G. W. Monier-Williams zur Bestimmung des Gefrierpunkts 459. — Apparatur zur Bestimmung des Gefrierpunkts 460. — Spezifisches Gewicht von Vollmilch 463. — Säurekorrektur bei Gefrierpunktsbestimmungen 460. — Innere Reibung 463.
Milchkryoskopie, Untersuchung 459.
Milchpasteurisierung, Nachweis 461.
Milchprodukte, Untersuchung 459. — Innere Reibung 463.
Milchproteine, colorimetrische Bestimmung 462. — Formoltitration 462.
Milchschokolade, Bestimmung der Saccharose, des Milchzuckers und der Kakaobestandteile 72.
Milchzucker, Bestimmung in Milchschokolade 72.
Mineralanalyse, mikrochemische 431.
Mineralfarben, weiße, Mikronachweis 434; in Kunstwerken 434.
Mineralien, Nachweis, chemischer Bestandteile 37; des Dreiser Weihers (Eifel) und des Finkenbergs bei Beuel/Rh., spektralanalytischer Nachweis 1, 13. — Bestimmung des Sulfid-Schwefels 134.
Mineralöle, Tüpfelnachweis 437.
Mineralsäure, Nachweis in Essig 148.
Mineralwässer, spektralanalytische Untersuchung 405.
Mitfällen von Niederschlägen 35.
Molybdän, Trennung von Rhenium 373. — Atomgewicht 212.
Montanwachs, Tüpfelnachweis 437.

Nahrungsmittel, Bestimmung von Eiweißstoffen und stickstoffhaltigen Substanzen 459.
Naphthidin, Reduktionsindikator bei Titrationen in Bichromat enthaltenden Lösungen 445.
Natrium, Bestimmung als Natrium-Magnesium-Uranylacetat 57. — Atomgewicht 211.
Natrium-Kalium-Legierung, flüssige, Herstellung größerer Mengen 39.
Natronlauge, Löslichkeit von Bariumhydroxyd 37.
Nickel, Nachweis und Bestimmung mit Triäthanolamin 452. — Bestimmung, von Zink 451; in Nickelbädern 453; elektrolytische in technischen Legierungen 124; Mikrobestimmung in Komplexsalzen 41. — Trennung von Kobalt 452.
Nickelbäder, Bestimmung von Nickel 453.
Nicotin, Einfluß der Ammoniumsalze auf die Löslichkeit 325.
Niederschläge, Altern und Mitfällen 35.
Niob, Neufestsetzung des Atomgewichts 206, 210.
Nitrat, Bestimmung in Fleischwaren 379.
p-Nitrobenzylhalogenid, Reagens auf primäre und sekundäre Amine 305.
m-Nitrophenylisothiocyanat, Reagens auf Amine 306.
Normalgewichte aus Molybdän-Chromnickel 297.
Normallösungen, reduzierend wirkende, Füllvorrichtung und Bürette 438.
Nullpunktseinstellung, automatische, Bürette 406.
Nutzleistung bei chemischen Reaktionen 387.
Nutzwasser, stufenphotometrische Bestimmung von Eisen 432.

Oberflächenwasser, Bestimmung von Phenolspuren 155.
Obstwein, Bestimmung von Blei 150.
Öffnen festsitzender Glasstöpsel 363.
Öle, Tüpfelnachweis 437. — Bestimmung, der gesättigten Bestandteile 140; der Ölsäure und Linolsäure 140. — Farbmessungen 142. — Messung der Viscosität 319. — Gerät für Hochvakuumdestillationen 117.
Ölimprägniertes Papier, Heraustrennen von Ölmustern 221.
Ölkuchen, Bestimmung der Feuchtigkeit 289.
Ölmuster, Heraustrennen aus ölimprägniertem Papier 221.
Ölsaaten, Bestimmung der Rohfaser 142.

Ölsäure, Bestimmung in indischen Fetten und Ölen 140.
Osmium, Neufestsetzung des Atomgewichts 206, 209.
Oxydationspotential von Mehlen 144.
Oxydations - Reduktions - Indikator, Verwendung von Diphenylbenzidinsulfosäure 444.
Oxyprolin, Bestimmung 304.

Packpapier, Dampfdurchlässigkeitsapparat zur Prüfung der Luftfeuchtigkeitsdichte 220.
Palladium, Mikrobestimmung 41; neben Ruthenium 41.
Papier, Prüfung handelsüblicher Papiere auf Fettdichtigkeit 218. — Nachweis von Ammoniak und Ammoniumsalzen 436. — Bestimmung, von Holzschliff, ungebleichtem Holzbrei und gebleichten Holzbreifasern 212; des Holzschliffs mittels der Chlorzahl 214; der Stärke 215; des Leimungsgrades 216; von Tierleim und Casein 217; der Holzmasse 309. — Messung der Wasserbeständigkeit 219. — Gerät zur Prüfung der Luftfeuchtigkeitsdichte 220. — Heraustrennen von Ölmustern aus ölimprägniertem Papier 221.
Pastillen, Mikropresse zur Herstellung 440.
Pelze, chemische Prüfung mit Rücksicht auf Dermatitis 76.
Perchlorate, volumetrische Mikrobestimmung 46.
Pergamentierschwelle von Zellstoffen, Bestimmung 218.
Persipan, Untersuchung 74.
Petroleumbenzin, Raman-Spektrum 167.
Pflanzenteile, lebende Prüfung mit infraroten Strahlen 317.
Pflanzliche Erzeugnisse, Bestimmung des Kohlenstoffs als Ersatz der Trockensubstanzbestimmung 149.
Phasen, flüssige, Steckscheider zur Trennung 439.
Phenol, Bestimmung, in Oberflächenwasser 155; in Phenolschmelzen 61; des Phenols der Salicylsäure und Kresole 61.
Phenole, Reaktionen 60. — Anwendbarkeit der Brom-Substitution 61.
Phenolphthalein, Untersuchung der Farbgleichgewichte in wäßrigem Alkohol 447.
Phenolschmelzen, Bestimmung des Phenols 61.
Phenylendiamine, Nachweis mit p-Nitrobenzylhalogenid 305.
m-Phenylendiamin, Bestimmung von o- und p-Phenylendiamin 67.
o-Phenylendiamin, Bestimmung in m-Phenylendiamin 67.
p-Phenylendiamin, Bestimmung in m-Phenylendiamin 67.
Phosphate, Titration mit Brillantgelb 447.
Phosphor, Mikrobestimmung 47; in Reinaluminium 434.
Phosphorsäure, Bestimmung, stufenphotometrische 53; colorimetrische in Düngemitteln 256, 265. — Titration mit Brillantgelb 447. — Saugapparatur zur Bestimmung der Boden-Phosphorsäure 439.
Phosphorwasserstoff, Bestimmung in Luft 156.
Pigmente, Wischfestigkeitszahlen 317.
Pikrinsäure, volumetrische Mikrobestimmung 45.
Pipette zum Abmessen von Flüssigkeiten unter Luftabschluß 437.
Platin, Mikrobestimmung, neben Chlor 44; neben Chlor und Kalium 41; neben Tellur 43; neben Schwefel und Tellur 44.
Platinlegierungen, Untersuchung des Angriffs von Schwefelsäure 455.
Platinmetalle, Trennung von Ruthenium 456.
Poirierblau C_4B, Indikator für acidimetrische Titrationen 446.
Polyoxyphenole, Nachweis 60.
Präzisionsgewichte aus Molybdän-Chromnickel 297. — Genauigkeit 297.
Protactinium, Aufnahme in die Atomgewichtstabelle 206, 211.
Proteine, Ermittlung der Jodzahl als Maß zur Bestimmung der Einwirkung chemischer Reagenzien 226. — Titration mit Trichloressigsäure 302. — Ultrafiltration 119.
Proteinstoffe, Bestimmung in Milch 461.
Pulver, spektralanalytische Untersuchungen 396.
Pyrite, Bestimmung von Schwefel 135.
Pyrometer für Temperaturen von 1250—2750° 442.

Quarzgeräte, chemische Angreifbarkeit 121.

Quarztrichter zur Bestimmung von Graphit in Gußeisen 121.
Quecksilber, spektralanalytischer Nachweis 402. — Schutzmaßnahmen an Laboratoriumsapparaten gegen Gefährdung 441.
Quecksilberreinigung 39.

Radium, Neufestsetzung des Atomgewichts 206, 210.
Raman-Effekt, Verwendung in der analytischen Chemie 161.
Reaktionen, chemische, analytisch nutzbare Leistung 385.
Reduktionsindikatoren, Verhalten bei Titrationen in Bichromat enthaltenden Lösungen 445.
Reduktionspotential von Mehlen 144.
Reinaluminium, Bestimmung von Silicium 433; von Phosphor 434.
Reineckesäure, Anwendung bei der Analyse organischer Basen 308.
Reinheit von Weizen, Bestimmung 382.
Reiskörner, Aufsuchen und Bestimmung in Leinsamenkuchen 74.
Rektifikation, theoretische Grundlagen 116.
Resorcin, Unterscheidungsreaktionen von Hexylresorcin 60.
Rhenium, Nachweis und Bestimmung 364. — Colorimetrische Bestimmung 365. — Trennung von Molybdän 373.
Rheniumoxyde, Bestimmung 366, 368.
Rohfaser, Bestimmung in Ölsaaten 142.
Rohprodukte von Bier, Untersuchung 70.
Rohschwefel, Bestimmung von Wasser 289.
Rückstände, erdalkalihaltige, Bestimmung der Alkalien 59.
Rührvorrichtung zum Durchmischen von Flüßigkeitsgemischen verschiedenen spezifischen Gewichts 361.
Rührwerk für Laboratoriumszwecke 361.
Ruthenium, Mikrobestimmung neben Palladium 41. — Trennung von Platinmetallen 456.

Saatmehl, Bestimmung der Feuchtigkeit 289.
Saccharose, Bestimmung in Milchschokolade 72.
Säure, freie, Ermittlung in stark gefärbten Flüssigkeiten 148. — Schwache, Titration in Wasser-Alkohol-Gemischen 269.
Säure-Basen-Gleichgewicht, Bestimmung in Lebensmitteln 149.
Säuregrad von Mehl, Bestimmung 381.
Safran, Fälschungen 143.
Salicylsäure, Farbreaktion 60. — Bestimmung des Phenols der Salicylsäure 61.
Salze, lösliche, nephelometrische Bestimmung von Kupfer 432.
Samen, Bestimmung der Feuchtigkeit 289.
Sand, Bestimmung der Kohlensäure 159. — Verwendung aschefreier Tabletten als Filterschicht zur Bestimmung in Futtermitteln 119.
Sauerstoff, Bestimmung in Bach- und Seewasser 154.
Saugapparatur zur Trennung des Bodenauszugs vom Bodenkörper 439.
Schädigungsgrad von Textilfasern, Bedeutung der Kupferzahl für die Beurteilung 233.
Schädlingsbekämpfungsmittel, Bestimmung von Arsen und Blei 150.
Scheinleistung bei chemischen Reaktionen 387.
Schiefer, bituminöser, spektralanalytische Bestimmung von Blei 400.
Schlieren (D-Schlieren) beim Mischen von Flüßigkeiten gleichen Brechungsvermögens 429.
Schmelzglasuren, Prüfung mit infraroten Strahlen 317.
Schmelzpunkt, Mikrobestimmung 292.
Schmelzpunktsbestimmungsapparat 442.
Schmelztemperatur organischer Stoffe, Capillarmethode zur Bestimmung 40.
Schokolade, Untersuchung 72.
Schreibpapier, Bestimmung des Leimungsgrades 216.
Schriftstücke, verkohlte, Prüfung mit infraroten Strahlen 317.
Schrotkleberprüfung 144.
Schutzmaßnahmen an Laboratoriumsapparaten gegen die Gefährdung durch Quecksilber 441.
Schwedischer Kolm, spektralanalytische Bestimmung von Blei 400.
Schwefel, Bestimmung, in Koks und Anthrazit 159; in sulfidhaltigen Kupfererzen und Pyriten 135; in Antimonerzen und Mineralien 134;

in Wolle 223; Mikrobestimmung neben Platin und Tellur 44.
Schwefeldioxyd, Bestimmung in Hopfen 71. — Titration mit einem automatischen Gasanalysator 120.
Schwefelfarbstoffe, Mikronachweis auf Baumwolle und dergl. 436.
Schwefelkiese, Bestimmung des Kohlenstoffs 136.
Schwefelsäure, Reaktion zwischen Bariumnitrat und Schwefelsäure 36. — Bestimmung, in Wolle 222; in Lösungen von Aluminium-, Chrom- und Eisensulfaten 96. — Angriff von Schwefelsäure auf Platin-, Gold- und Silberlegierungen 455.
Schwefelwasserstoff, Bestimmung in Wasser 154. — Titration mit einem automatischen Gasanalysator 121.
Schweißechtheit von Wollstoffen 235, 237.
Seewasser, Bestimmung von Sauerstoff 154.
Seide, rohe, abgekochte und beschwerte, Bestimmung der Feuchtigkeit 157.
Seifen, Nachweis von Triäthanolamin 310.
Selen, Neufestsetzung des Atomgewichts 206, 207.
Selenocyan, volumetrische Bestimmung 408.
Selenocyanide, potentiometrische Bestimmung 410.
Serum, Bestimmung von Eiweiß 301.
Serumproteine Ultrafiltration 119.
Sikkative, Bestimmung der anorganischen Bestandteile 318.
Silber, Bestimmung, in Gelatine oder Agar-Agar 38; in mit Silber entkeimten Flüssigkeiten (Wasser) 154. — Titration 454. — Wiedergewinnung aus Silberjodid 454.
Silbercyanid, Unterscheidung von Silberrhodanid 455.
Silberjodid, Wiedergewinnung von Silber und Jod 454.
Silberlegierungen, Bestimmung des Feingehaltes 455. — Untersuchung des Angriffs von Schwefelsäure 455.
Silberrhodanid, Unterscheidung von Silbercyanid 155.
Silicatgesteine, Bestimmung, von Titan 86, 90; von Mangan 81, 182; von Eisen 86, 90.
Silicatgesteins-Analyse, Lösung des Mangan-Problems 81, 182.
Silicium, Bestimmung, in Aluminiumlegierungen 130; in Reinaluminium 433.
Sojaprodukte, Bestimmung von Fett 141.
Sole, Bestimmung von Brom 57.
Sommerbaumwollsamenöl, Unterscheidung von Winterbaumwollsamenöl 139.
Spaltfrüchte, extrahierbare, Nachweis 143.
Spektralanalytische Untersuchungen 396.
Spritessig, Unterscheidung von Essenzessig 148.
Stärke, Bestimmung, der Kieselsäure 383; in Wurst 380; colorimetrische in Papier 215; polarimetrische 70. — Wischfestigkeitszahl 318. — Herstellung löslicher Stärke zwecks Verwendung als Indikator 447.
Stahl, spektralanalytischer Nachweis von Vanadin 1. — Bestimmung, des Stickstoffs 136; von Tellur 323.
Stammwürzegehalt von Bier, Berechnung 70.
Stativ für Funkenstrecke und Abreißbogen 114.
Steckscheider zur Trennung zweier flüssiger Phasen 439.
Stickoxydul, Titration mit einem automatischen Gasanalysator 121.
Stickstoff, Bestimmung, in Ammoniumsalzen und Lebensmitteln 457; im Stahl 136. — Verwendung von Benzoyl-Auramin G als Indikator zur Bestimmung 445.
Stickstoffhaltige Substanzen, Bestimmung in Nahrungsmitteln 459.
Stickstoffverhältnis in Kuhmilch, klinisch-chemischer Nachweis von Verschiebungen 462.
Stoffe, schlecht leitende, spektralanalytische Untersuchungen 396. — Organische, Capillarmethode zur Bestimmung der Schmelz- oder Zersetzungstemperatur 40. — Ablauf der Extraktion löslicher Stoffe beim Kochen des Fleisches 68. — Feste, Gerät zur Extraktion 439. — Beziehung zwischen Wärmeleitfähigkeitskoeffizient und Feuchtigkeit 290.
Stopfen, Anbinden an Spezialgeräten mit Eisendraht 364.
Stränge, Bestimmung färberischer Ungleichmäßigkeiten 312.

Strahlen, infrarote, Anwendung bei der Prüfung von Tinten und Farben 315.
Strontiumsulfidphosphore, Nachweis in Leuchtfarben 78.
Sublimation, Mikrobestimmung 292, 294.
Sublimationsapparat 293.
Substanzen, stickstoffhaltige, Bestimmung in Nahrungsmitteln 459; fetthaltige, Bestimmung der Jodzahl 140. — Gerät zum Abdestillieren bestimmter Gewichtsteile im Vakuum 116.
Süßmost, Bestimmung von Blei 150.
Süßrahm, Nachweis von Formaldehyd 461.
Sulfanilsäure, Nachweis mit p-Nitrobenzylhalogenid 305.
Sulfat, Bestimmung, mit rhodizonsaurem Natrium 346; in Wolle 223; im Wasser 151, 152; Mikrobestimmung in anorganischen Feinpräparaten 434. — Apparatur zur Bestimmung im Wasser 152.
Sulfat-Ionen, Vorgänge beim Fällen 35.
Sulfid-Schwefel, Bestimmung in Antimonerzen und Mineralien 134.
Sulfid-Sulfhydratlaugen, Analyse 110.
Sulfonsäuren, echte hochmolekulare, Bestimmung in Textil- und Gerbereihilfsmitteln 239.

Tabakrauch, Zusammensetzung 149.
Tabletten, aschefreie, Verwendung als Filterschicht bei qualitativen und quantitativen Arbeiten 119.
Tantal, Neufestsetzung des Atomgewichts 206, 210.
Teerprodukte, Untersuchung 319.
Teige, Gashaltungsvermögen 147.
Tellur, Bestimmung im Stahl 323; Mikrobestimmung, neben Platin 43; neben Platin und Schwefel 44. — Neufestsetzung des Atomgewichts 206, 207.
Tellurverbindungen, Mikrobestimmung der Halogene 44.
Temperatur, kritische, Apparat zur Bestimmung, kleiner Substanzmengen 425; von schwerem Wasser 427.
Tetranitropentaerythrit. Ermittlung eines Gemisches von Trinitrotoluol und Tetranitropentaerythrit 437.
Textilfasern, Bestimmung von Calciumseifen 147. — Bedeutung der Kupferzahl für die Beurteilung des Schädigungsgrades 233.
Textilhilfsmittel, Bestimmung der echten hochmolekularen Sulfonsäuren 239.
Textilien, Normalmethode zur Echtheitsprüfung 235. — Dampfdurchlässigkeitsapparat zur Prüfung der Luftfeuchtigkeitsdichte 220.
Thorium, Farbreaktionen 456.
Tierleim, Bestimmung in Papier 217.
Tinte, Anwendung infraroter Strahlen bei der Prüfung 315.
Titan, Bestimmung in Silicatgesteinen 86, 90; colorimetrische in Gegenwart von Bromverbindungen 113.
Titan-Bariumfarbe, Deckkraft 315.
Titan-Calciumfarbe, Deckkraft 315.
Titandioxyd, Deckkraft 315. — Wischfestigkeitszahl 318.
Titan-Lithopone, Deckkraft 315.
Titrationen, acidimetrische, Verwendung von Brillantgelb und Poirierblau C_4B als Indikatoren 446.
Toilettencreme, Nachweis von Triäthanolamin 309.
Toluylphenylamin, Reduktionsindikator bei Titrationen in Bichromat enthaltenden Lösungen 445.
p-Tolylsemicarbazid, Reagens zur Unterscheidung der Aldehyde 63.
Tomatenkonserven, Bestimmung des Wassers 147.
Tran, Tüpfelnachweis 437.
Triäthanolamin, Nachweis und Bestimmung in Creme und Emulsionen 309, 310.
Triarylcarbinole, colorimetrische Bestimmung 66.
Trinitrotoluol. Ermittlung eines Gemisches von Trinitrotoluol und Tetranitropentaerythrit 437.
Trinkwasser, stufenphotometrische Bestimmung von Eisen 432.
Tryptophan, Reaktion 302.

Ultrafiltration von Proteinen 119.
Ungleichmäßigkeiten, färberische, Bestimmung in Kunstseide 312.
Uran, Bestimmung, in Gegenwart von Aluminium, Vanadin und Titan 376; in stark eisenhaltigen Erzen 374; in kanadischem Uranit 378; Mikrobestimmung in Uraniniten 432. — Trennung von Aluminium und Eisen 375.

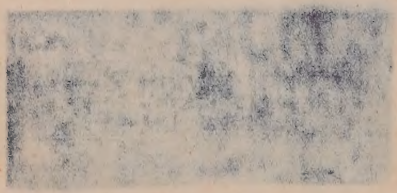
Uranit, kanadischer, Bestimmung von Uran 378.
Uraninit, Mikroanalyse 431.
Uran-Kolm, schwedischer, spektralanalytische Bestimmung von Blei 400.
Urethane, disubstituierte, Farbreaktion 304.
Urin, Bestimmung von Äthylalkohol 65.

Vakuumdestillation, Druckreglung 117. — Druckregler 118.
Vakuumsublimation 294.
Vanadin, spektralanalytischer Nachweis im Stahl 1. — Mikrobestimmung in Komplexsalzen 41.
Verdampfungsgeschwindigkeit von Lacklösungsmitteln, Evap-O-Rotor, Gerät zur Bestimmung 442.
Verdorbenheit von Fleisch- und Fischpaste, Bestimmung 380.
Verseifungszahl, Kühlvorrichtung zur Bestimmung 139.
Verunreinigungen der Linters, Anwendung von Kupferoxydammoniak zur Bestimmung 232.
Viscosität von Mehl-Wassersuspensionen, Bestimmung 383. — Messung in Ölen 319.
Vollmilch, spezifisches Gewicht 463.

Wachse, Tüpfelnachweis 437.
Wärmeleitfähigkeit von Emaille, Bestimmung 38.
Wärmeleitfähigkeitskoeffizient. Beziehung zwischen Wärmeleitfähigkeitskoeffizient und Feuchtigkeitsgehalt eines Stoffes 290.
Wärmeschutz von Kleiderstoffen, Bestimmung 231.
Waschfestigkeitsprüfung von Wollstoffen 238.
Waschflasche zum Entnehmen abgemessener Volumina Waschflüssigkeit 362.
Wasser, Bestimmung, von Sulfat 151, 152; von Kalium, EisenIII und Magnesium 153; von Cyanid 153; von Zink 154; von Schwefelwasserstoff 154; von Silber in mit Silber oder Silberverbindungen entkeimtem Wasser 154; der Kohlensäure in humushaltigen weichen Wässern 155; in organischen Flüssigkeiten 286; in flüssigen und festen Körpern 287; in Aceton 289; in Rohschwefel 289; in Weizen 383; in Tomatenkonserven 147; nephelometrische von Kupfer 432. — Schweres, Bestimmung der kritischen Temperatur 427. — Apparatur zur Bestimmung, der Sulfate 152; in Benzin 290. — Apparat „Weboda" zur Herstellung von einfach und doppelt destilliertem Wasser 118.
Wasser-Alkohol-Gemische, Titration schwacher Säuren und Basen 269.
Wasserbeständigkeit von Papier, Messung 219.
Wasserstoff, Bestimmung, des Gehaltes an schwerem Wasserstoff 423; des Isotopen-Verhältnisses im Wasserstoff durch Dichtevergleiche an Wasserproben natürlichen und technischen Ursprungs 428; Mikrobestimmung bei photochemischen Untersuchungen 291, 292.
Wasserstoffsuperoxyd, Titration neben Oxalsäure (Alkalioxalat) 321.
Weboda, Apparat zur Herstellung von einfach und doppelt destilliertem Wasser 118.
Weicheisen, Bestimmung des Kohlenstoffs 136.
Wein, Bestimmung von Blei 150.
Weizen, Bestimmung der Qualität 382. — Backversuch zur Feststellung der natürlichen Qualitätseigenschaften 383.
Weizenmehl, Reduktionspotential 144.
Weizenmehlpassagen, Feststellung der Eigenschaften von Mischungen 147.
Werkstoffe, Gerät zur Prüfung der Luftfeuchtigkeitsdichte 220.
Winterbaumwollsamenöl, Unterscheidung von Sommerbaumwollsamenöl 139.
Wirkleistung bei chemischen Reaktionen 387.
Wischfestigkeitszahl von Pigmenten und Farben 317.
Wismut, Reaktion durch Bildung von Wismutoxydul 419. — Mikroelektrolytische Bestimmung 128. — Trennung von Blei 128.
Wollbeschädigung, physikochemische Bestimmung 229.
Wolle, Bestimmung, der Schwefelsäure 222; von Schwefel und Sulfaten 223; der Jodzahl zur Ermittlung der Einwirkung chemischer Reagenzien 226.
Wollhaare, Bestimmung der Wollbeschädigung 229.

Wollstoffe, Bestimmung der Wollbeschädigung 229. — Gefärbte, Prüfung der Echtheit 235.
Wurst, Bestimmung, von Nitrat 379; der Stärke 380.

Xylidinisomere, maßanalytische Bestimmung mit Bromid-Bromatlösung 412.
Xylole, Untersuchung mit dem Raman-Spektrum 167.

Ytterbium, Neufestsetzung des Atomgewichts 206, 209.

Zeichenstifte, Prüfung mit infraroten Strahlen 317.
Zellstoffe, Bestimmung der Pergamentierschwelle 218.
Zersetzungstemperatur organischer Stoffe, Capillarmethode zur Bestimmung 40.
Zigarettenrauch, Zusammensetzung 149.
Zigarrenrauch, Zusammensetzung 149.
Zink, Bestimmung, in Handelsnickel 451; in Wasser 154; elektrolytische in technischen Legierungen 124; Mikrobestimmung, mit Chinaldinsäure 42; neben anderen Metallen 43.
Zinksulfat, Mikrobestimmung von Eisen 432.
Zinksulfid, Deckkraft 315.
Zinksulfidphosphore, Nachweis in Leuchtfarben 78.
Zinkweiß, Mikronachweis in weißen Mineralfarben 434.
Zinn, elektrolytische Bestimmung in technischen Legierungen 124.
Zirkulations-Rührvorrichtung zum Durchmischen von Flüssigkeitsgemischen verschiedenen spezifischen Gewichts 361.
Zucker, Bestimmung 69.